I. BĂNĂȚEANU M. POPA F. BARCA

CHIMIE

PENTRU MUNCITORI ȘI TEHNICIENI DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Chim. ION BĂNĂȚEANU • Dr. ing. FRUMUZACHE BARCA
Ing. MAGDALENA POPA

CHIMIE
PENTRU MUNCITORI ȘI TEHNICIENI DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI – 1977

Scanned with OKEN Scanner

În lucrare sînt cuprinse majoritatea aspectelor teoretice ale chimiei în lumina noilor descoperiri și conform ultimelor teorii.

Pornind de la noțiunile cele mai elementare — noțiunea de materie, de substanță, particule constituente ale materiei, — lucrarea tratează în mod gradat, într-o desfășurare logică, cunoștințele de chimie necesare conducerii corecte a proceselor tehnologice sau a determinărilor de laborator. Astfel, se prezintă legile de bază ale chimiei, structura atomului și moleculelor, stările de agregare ale materiei, reacții și tipuri reprezentative de reacții, noțiuni de echilibru chimic, cinetică și termodinamică chimică, electrochimie, compoziția, analiza și sinteza unor produse chimice. Lucrarea cuprinde și unele tabele privind sistemul internațional de unități de măsură, corelații cu sistemele existente și numeroase rețete de preparare a unor soluții de reactivi chimici.

Cartea se adresează lucrătorilor din industria chimică, putînd fi utilă și elevilor din liceele de cultură generală și de specialitate.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

1. Introducere în chimie 9
1.1. Obiectul chimiei 9
1.2. Substanţă — amestec 10
1.3. Analiză şi sinteză 11
1.4. Legile generale ale chimiei 13
1.4.1. Legea conservării masei 13
1.4.2. Legea proporţiilor definite 14
1.4.3. Legea proporţiilor multiple 15
1.4.4. Legea volumelor constante 16
1.5. Consecinţe ale legilor generale ale chimiei 16

2. Materia şi particulele ei componente 20
2.1. Noţiunea de materie 20
2.2. Particule elementare 20
2.2.1. Definiţie. Generalităţi 20
2.2.2. Mişcarea particulelor elementare 22
2.3. Lumina — forma particulară de prezentare a materiei 24
2.3.1. Generalităţi 24
2.3.2. Tipuri de radiaţii electromagnetice şi metode de obţinere a lor 27
2.3.3. Principiile teoriei relativităţii restrînse 34
2.3.4. Noţiunea de masă în dinamica relativistă 35
2.4. Relaţia între masă şi energie 36
2.5. Clasificarea particulelor elementare 40
2.5.1. Proprietăţile particulelor elementare 40
2.6. Obţinerea unor particule elementare 45
2.6.1. Obţinerea fluxurilor de electroni 45
2.6.2. Obţinerea fluxurilor de pozitroni (raze canal) 49
2.6.3. Fenomene explicabile prin teoria corpusculară asupra naturii luminii 49

3. Atomul şi structura sa 57
3.1. Modele clasice ale atomului 57
3.2. Învelişul electronic al atomului 59
3.2.1. Modelul atomic al lui Bohr 59
3.2.2. Modelul atomic Bohr-Sommerfeld 68
3.2.3. Elemente de mecanică cuantică 71
3.2.4. Orbitali electronici. Numere cuantice 74
3.2.5. Modelul păturilor electronice 81

Scanned with OKEN Scanner

3.3. Nucleul 84
3.3.1. Particule componente ale nucleului 84
3.3.2. Principalele caracteristici ale nucleului 84
3.3.3. Modele nucleare 88
3.4. Radioactivitatea 90

4. Sistemul periodic de clasificare a elementelor 100

4.1. Scurt istoric 100
4.2. Legea periodicității — Sistemul periodic al elementelor 101
4.3. Proprietăți generale ale elementelor și periodicitatea lor 105
4.3.1. Proprietăți fizice periodice ale elementelor 108
4.3.2. Legea periodică și structura învelișului de electroni 113

5. Legături chimice 116

5.1. Generalități 116
5.2. Legături interatomice 117
5.2.1. Formarea ionilor. Electrovalența 117
5.2.2. Formarea moleculelor. Legături covalente 119
5.2.3. Legătura coordinativă 123
5.2.4. Natura legăturilor chimice 124
5.2.5. Legătură metalică 130
5.3. Corelația dintre diversele tipuri de legături chimice 132

6. Molecula : unitate structurală a materiei 135

6.1. Teoria cinetico-moleculară 135
6.2. Legături intermoleculare, forțe intermoleculare 136
6.3. Principii generale ale legăturii chimice 140
6.4. Energia internă a moleculelor 142
6.5. Scări de temperatură 145

7. Proprietăți ale elementelor 147

7.1. Dimensiunile ionilor. Raza ionică 147
7.2. Polarizabilitate și putere polarizantă 148
7.3. Potențial de excitare și ionizare 148
7.4. Potențial de ionizare și formarea cationilor 150
7.5. Afinitate electrică și formarea anionilor 152
7.6. Electronegativitate 153

8. Stările de agregate ale materiei 155

8.1. Generalități 155
8.2. Starea gazoasă 157
8.2.1. Caracteristici generale 157
8.2.2. Legile gazelor perfecte 158
8.2.3. Gaze reale 167
8.3. Starea lichidă 179
8.3.1. Caracteristici generale. Viscozitatea 179
8.3.2. Forțe de coeziune în interiorul lichidului. Strat superficial . . 182

Scanned with OKEN Scanner

8.3.3. Tensiune superficială 183
8.3.4. Fenomene de contact între lichide şi solide 184
8.3.5. Vaporizare. Condensare 186
8.3.6. Vaporizare în spaţiu limitat 187
8.3.7. Vaporizare în volum nelimitat 188
8.4. Starea solidă 190
8.4.1. Caracteristici generale 190
8.4.2. Cristalizarea 191
8.4.3. Reţele spaţiale 194
8.4.4. Izomorfism 204
8.4.5. Polimorfism 205
8.4.6. Topirea 206
8.4.7. Sublimarea 207
8.5. Plasma 208
8.5.1. Caracteristici generale 208
8.5.2. Metode de obţinere a plasmei 211

9. Compoziţia substanţelor chimice 215

9.1. Analiză 215
9.2. Formulă brută 215
9.3. Formule moleculare 217
9.4. Formule structurale. Izomerie 217
9.4.1. Tipuri de izomerie 219

10. Soluţii. Sisteme disperse 223

10.1. Soluţii. Solubilitate 223
10.2. Sisteme disperse 226
10.3. Legea fazelor 229

11. Acizi. Baze 236

11.1. Definiţii 236
11.2. Clasificarea acizilor şi bazelor 240
11.3. Tăria acizilor şi bazelor 241
11.3.1. Produsul ionic al apei 244
11.4. Metode generale de obţinere a acizilor şi bazelor 245
11.5. Proprietăţile chimice generale ale acizilor şi bazelor 246
11.6. *p*H-ul soluţiilor 247
11.7. Amfoliţi 249

12. Tipuri de reacţii chimice 251

12.1. Generalităţi 251
12.2. Reacţii de analiză şi sinteză 251
12.3. Reacţii de substituţie 252
12.4. Sisteme, redox 253
12.5. Hidroliza 256
12.6. Reacţii de neutralizare 258
12.7. Reacţii reversibile şi ireversibile. Echilibrul chimic şi legile sale 262
12.8. Reacţii catalizate 266

Scanned with OKEN Scanner

13. Efectul termic al reacţiilor chimice 270

13.1. Principiul I al termodinamicii 270
13.2. Energie internă. Entalpie 272
13.3. Capacitate calorică 273
13.4. Căldura de reacţie 274
13.5. Legile termochimiei 278
13.6. Variaţia căldurii de reacţie cu temperatura 279
13.7. Principiul al II-lea al termodinamicii 281
13.8. Energie liberă. Entalpie liberă 283
13.9. Forţa motoare a reacţiilor chimice 285
13.10. Entalpia liberă şi constanta de echilibru 287

14. Cinetica chimică 288

14.1. Generalităţi 288
14.2. Viteza de reacţie. Ordin de reacţie. Constanta de viteză 289
14.3. Molecularitatea reacţiilor chimice. Timp de înjumătăţire 291
14.4. Determinarea cineticii de reacţie 294
14.5. Influenţa parametrilor extrinseci asupra cineticii de reacţie 295
14.6. Energia de activare 295
14.7. Teoria stării de tranziţie sau teoria complexului activat 297

15. Electrochimia 300

15.1. Noţiuni de electrochimie 300
15.2. Fenomene de electrod. Electroliza şi legile ei 302
15.3. Mobilitatea ionilor 305
15.4. Conductibilitatea electroliţilor 308
15.5. Pile galvanice 310
16.5. Aplicaţiile practice ale electrochimiei 312

16. Metale 315

16.1. Caracteristici generale 315
16.2. Proprietăţi fizice 316
16.3. Proprietăţi chimice 318
16.4. Aliaje 319

17. Coroziunea şi protecţia metalelor 322

17.1. Definiţia şi clasificarea coroziunii metalelor 322
17.2. Metode de protecţie împotriva coroziunii 326

18. Apa şi aerul în industria chimică 330

18.1. Apa 330
18.2. Aerul 338

Scanned with OKEN Scanner

19. Sistemul internaţional de unităţi de măsură. Definiţii. Corelaţii cu sistemele existente 340

19.1. Măsuri fizice şi unităţi de măsură 340
19.2. Mărimi şi unităţi fundamentale şi derivate 341
19.3. Ecuaţii de dimensiuni 342
19.4. Sisteme de unităţi de măsură 343
19.5. Sistemul internaţional (SI) 345
19.6. Sistemul C.G.S. 345
19.7. Sistemul M.Kf.S. 355
19.8. Sistemul anglo-saxon 355
Anexa 1 358

Scanned with OKEN Scanner

1. INTRODUCERE ÎN CHIMIE

1.1. OBIECTUL CHIMIEI

Chimia este știința care se ocupă cu studiul transformărilor substanțelor și materiei din natură adică cu studiul fenomenelor chimice.

Această definiție este valabilă în sensul larg al aplicării chimiei la fenomene macro. Dezvoltarea științelor naturii și în cadrul acestora a chimiei și fizicii a dus la o întrepătrundere tot mai accentuată a acestor două științe și implicit a domeniilor de investigare a acestora.

Astfel, pornind de la descoperirea complexității structurii *„celei mai mici particule de materie"*, *atomul*, se pot observa implicațiile particulelor componente ale acestuia (electronii) în toate transformările chimice ale substanțelor. În acest sens, ținînd seama de aceste adevăruri științifice, apare insuficientă sau învechită definiția chimiei ca știință a transformărilor substanțelor și este mai îndreptățită definiția prin care *chimia* este știința care se ocupă cu studiul atomilor și combinațiilor acestora (molecule, ioni etc.).

Considerentele care au dus la această definiție vor fi detaliate și înțelese în continuarea lucrării în capitolele ce tratează structura atomului, legătura chimică etc.

Se numesc *fenomene chimice* procesele sau transformările care se soldează cu modificări ale compoziției chimice a substanțelor la nivelul moleculelor. În fenomenele chimice participă numai moleculele, transformîndu-se, atomii însă rămîn invariabili.

În natură diferitele forme de transformare a materiei se manifestă sub formă de fenomene. Altfel spus, fenomenul (phainomenon — ceea ce apare) reprezintă totalitatea stărilor pe care le poate lua o substanță sau un sistem fizico-chimic într-un interval de timp. Fenomenele care

Scanned with OKEN Scanner

se petrec în natură sînt de o mare complexitate, adeseori petrecîndu-se simultan atît transformări cantitative, cît şi calitative.

Cu o oarecare aproximaţie, în scopuri didactice, în unele cazuri se poate face o demarcaţie a fenomenelor naturale, împărţindu-le în *fenomene fizice şi fenomene chimice.*

Procesele naturale sau artificiale în cursul cărora au loc schimbări profunde, prin care se schimbă compoziţia substanţelor. se numesc *fenomene chimice.*

Procesele din natură în decursul cărora au loc numai schimbări cantitative, menţinîndu-se constanţa compoziţiei substanţelor, poartă numele de *fenomene fizice.*

Coroziunea metalelor, arderea combustibililor, stingerea varului sînt fenomene chimice deoarece, în decursul lor au loc transformări calitative în urma cărora rezultă substanţe cu o compoziţie diferită de cea anterioară desfăşurării fenomenului. Fenomene ca solidificarea unui lichid, vaporizarea lui, dizolvarea unei sări într-un solvent, cristalizarea unei substanţe dintr-o soluţie nu influenţează compoziţia chimică a substanţelor respective, deci pot fi considerate fenomene fizice.

O substanţă se deosebeşte de oricare alta prin însuşirile ei caracteristice, fizice şi chimice. În cazul în care o substanţă suferă un fenomen fizic sînt afectate anumite proprietăţi fizice ale ei, cele chimice rămînînd însă neschimbate. Datorită proprietăţilor chimice pe care le posedă, o substanţă poate suferi un fenomen chimic prin care este generată o altă substanţă ce nu mai păstrează nici proprietăţile fizice, nici cele chimice ale substanţei iniţiale.

1.2. SUBSTANŢĂ-AMESTEC

Substanţa este o specie materială definită care prezintă compoziţie constantă invariabilă şi aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice în toată masa sa.

Substanţele se caracterizează ca indivizi separaţi prin proprietăţi fizico-chimice specifice numite *constante fizice* şi care, în condiţii date, au valori constante (puncte de fierbere, de topire, densitate etc.). Menţinerea invariabilă a acestor constante sau abateri de la ele indică gradul de puritate al substanţei respective.

În natură materia se prezintă foarte rar sub formă de substanţe, astfel încît, în marea majoritate a cazurilor, amestecurile sînt forma principală de existenţă a ei.

Scanned with OKEN Scanner

Se numește amestec un sistem format din două sau mai multe substanțe, în orice raport de masă, în care substanțele păstrează proprietățile lor fizico-chimice și pot fi separate prin metode fizice.

Amestecurile pot fi *omogene* sau *eterogene*. Amestecurile omogene au compoziție constantă în toate punctele lor. În cazul amestecurilor omogene nu este posibilă observarea părților componente cu ochiul liber sau cu ajutorul microscopului. Un exemplu edificativ de amestec omogen îl prezintă soluțiile. În amestecurile eterogene, compoziția probelor colectate din diverse puncte ale amestecului este diferită, astfel încît componentele sale se pot observa cu ochiul liber sau cu ajutorul microscopului.

Considerînd o porțiune din materie numită *sistem*, se poate defini omogenitatea ca proprietatea acestuia de a avea aceeași valoare a unei mărimi fizico-chimice în orice punct al său. Porțiunile omogene din punct de vedere fizic dintr-un sistem se numesc *faze*. Rezultă deci, că un sistem omogen va fi constituit dintr-o singură fază, iar unul eterogen din mai multe faze.

Amestecurile de gaze, indiferent de proporția constituenților, sînt formate dintr-o singură fază, alcătuind sisteme omogene ; lichidele pot forma, în funcție de mișcibilitate, atît amestecuri omogene — soluții — cît și amestecuri eterogene — emulsii ; solidele formează, de obicei, amestecuri eterogene — emulsii, dar sînt cazuri în care aceste amestecuri pot fi și omogene — soluții solide — aliaje.

În concluzie, noțiunea de substanță pură este relativă, deoarece aproape în toate cazurile substanțele au înglobate în masa lor cantități mai mari sau mai mici de substanțe străine numite impurități. Criteriile de puritate ale unei substanțe sînt : invariabilitatea proprietăților fizico-chimice în condiții identice, indiferent de metoda de preparare, imposibilitatea descompunerii în alte substanțe prin procedee fizice obișnuite.

1.3. ANALIZĂ ȘI SINTEZĂ

Substanțele existente în natură se pot clasifica în două mari categorii : *substanțe simple* și *substanțe compuse*. Pentru a se ajunge la substanțe mai simple, substanțele sau materialele sînt supuse unui proces de transformare (descompunere). Procedeul de descompunere și separare a unei substanțe în componentele ei constitutive se numește *analiză*. Procesul invers analizei se numește *sinteză*.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd aceste metode — analiză şi sinteză — în studiul substanţelor chimice se pot defini substanţele simple — elementele chimice — şi combinaţiile chimice.

Substanţele chimice care nu mai pot fi descompuse prin nici un mijloc obişnuit în părţi constitutive şi deci nu pot fi obţinute prin sinteză, se numesc substanţe simple. Ele sînt formate dintr-un singur fel de atomi şi au fost numite *elemente chimice*.

Unele elemente au fost descoperite întîmplător, iar altele su fost izolate din combinaţii pe măsură ce s-au perfecţionat metodele de analiză şi separare. Prin modernizarea metodelor de analiză a fost posibilă identificarea elementelor din amestecuri fără a fi necesară o prealabilă separare a lor.

Pînă în prezent s-au descoperit 89 de elemente existente în natură şi au fost preparate prin sinteze nucleare încă 15 elemente, deci în total sînt cunoscute 104 elemente. Dintre cele 89 de elemente cunoscute în natură în condiţii normale, 11 sînt în stare gazoasă şi 2 în stare lichidă, restul fiind solide.

Majoritatea elementelor sînt răspîndite în natură sub formă de combinaţii. Prin *combinaţie chimică* (compus chimic) se înţelege o substanţă alcătuită din mai multe specii de atomi legaţi între ei prin legături chimice. Ea poate fi obţinută prin sinteză şi poate fi descompusă în elementele constitutive.

Dintre elementele care se găsesc în natură în stare nativă se pot menţiona: carbonul, oxigenul, azotul, argonul, sulful. În scoarţa terestră se găsesc din abundenţă oxizi, silicaţi, alumino-silicaţi şi alte combinaţii ale aluminiului, fierului, calciului, sodiului şi potasiului. F. Clarke (1881) calculează procentele în greutate ale elementelor conţinute în scoarţa terestră, aceste valori ale concentraţiilor fiind denumite ulterior *clarkuri*. Clarkurile principalelor elemente sînt prezentate în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1

Clarkurile principalelor elemente în scoarţa terestră

Element	%	Element	%	Element	%
Oxigen	49,13	Sulf	0,10	Cupru	0,01
Siliciu	26,0	Mangan	0,10	Staniu	0,008
Aluminiu	7,45	Fluor	0,08	Uraniu	0,007
Fier	4,20	Bariu	0,05	Litiu	0,005
Calciu	3,25	Azot	0,04	Aur	0,001
Sodiu	2,40	Stronţiu	0,075	Plumb	0,0016
Potasiu	2,35	Crom	0,03	Cesiu	0,001
Hidrogen	1	Zirconiu	0,025	Argint	$2 \cdot 10^{-5}$
Titan	0,61	Vanadiu	0,02	Mercur	$1 \cdot 10^{-4}$
Carbon	0,35	Nichel	0,02	Iod	$1 \cdot 10^{-4}$
Clor	0,20	Zinc	0,02	Radiu	$1 \cdot 1^{-10}$
Fosfor	0,12	Bor	0,01		

Scanned with OKEN Scanner

Fiecare element are o denumire proprie dată de descoperitorul său legată de proprietăţi, de locul sau mineralul în care a fost identificat, de numele unor mari chimişti, de patria descoperitorului sau de numele unor plante. J. J. B e r z e l i u s propune ca orice element să fie desemnat prescurtat printr-un *simbol chimic* convenţional compus dintr-o literă sau două a denumirii latine sau greceşti a elementului.

Combinaţiile chimice se reprezintă simbolic prin *formule chimice* formate din simbolurile elementelor constitutive, în partea dreaptă jos a simbolului fiind trecut numărul de atomi care intră în combinaţie. De exemplu, formula chimică H_2S desemnează hidrogenul sulfurat, compus din doi atomi de hidrogen şi un atom de sulf.

1.4. LEGILE GENERALE ALE CHIMIEI

1.4.1. Legea conservării masei

Este de subliniat faptul că această lege şi celelalte legi de bază ale chimiei au fost formulate într-o perioadă în care nu era cunoscută structura moleculară şi atomică a materiei, astfel încît au constituit factorul care a condus la elucidarea concepţiilor privind structura materiei.

În urma lucrărilor experimentale, L o m o n o s o v (1748) şi A. L. L a v o i s i e r (1775) descoperă legea conservării masei.

Formularea actuală a *legii conservării masei este : în orice proces chimic, suma maselor substanţelor reactante, numărul şi tipul atomilor componenţi, este egală cu suma maselor substanţelor numărul şi tipul atomilor care rezultă din reacţie „sau" în orice proces chimic masa substanţelor numărul şi tipul atomilor participanţi se conservă"*.

Fenomenele chimice păstrează deci numărul şi tipul atomilor participanţi. Astfel, în cazul formării hidrogenului sulfurat din reacţia hidrogenului cu sulful, 2 g hidrogen şi 32 g sulf, dau 34 g hidrogen sulfurat.

Cu toate că fizica modernă arată că masa însăşi nu este o mărime constantă, ci variază în funcţie de viteza corpului, legea conservării masei se poate aplica proceselor chimice, întrucît variaţii ale masei intervin numai la viteze ale particulelor comparabile cu viteza luminii.

Deoarece teoria relativităţii arată legătura energie-masă (v. cap. 2.3.3), în cazul reacţiilor în care se înregistrează o variaţie mare de energie (cazul reacţiilor nucleare), în care se degajă o mare cantitate de căl-

Scanned with OKEN Scanner

dură, legea conservării masei arată că suma maselor reactanților este egală cu suma masei produșilor la care se adaugă deficitul de masă ce corespunde energiei degajate.

Pentru reacțiile chimice obișnuite precizia cîntăririlor efectuate nu permite evidențierea defectului de masă, astfel încît se poate aplica forma clasică a legii conservării masei.

1.4.2. Legea proporțiilor definite

La sfîrșitul secolului al XVIII-lea se pune problema modalității de combinare chimică a elementelor în reacțiile de formare a unor substanțe compuse. Rezolvarea ei este dată de J. L. P r o u s t (1799) care enunță *legea proporțiilor definite* prin care arată că „*elementele se combină în proporții de masă constante*", combătînd în felul acesta teoria lui C. L. Berthollet care susținea că elementele se pot combina în proporții variabile.

De exemplu, în cazul amoniacului, indiferent de metoda de preparare folosită, pentru a se obține 17 g de amoniac se combină 3 g de hidrogen cu 14 g de azot. În cazul în care în spațiul de reacție există 14 g de azot și 4 g de hidrogen, se vor obține 17 g de amoniac și 1 g de hidrogen nereacționat; similar, dacă vor fi 16 g de azot și 3 g de hidrogen, vor rezulta tot 17 g de amoniac și 2 g de azot în exces. Prin urmare, indiferent de cantitățile de reactant introduse în spațiul de reacție, raportul de combinare al elementelor rămîne constant.

Există o serie de sisteme cu compoziție variabilă, așa cum sînt cristalele mixte și aliajele, în care proporțiile componenților sînt variabile cunoscute sub numele de *compuși bertholidici* sau *compuși daltonici* spre deosebire de marea majoritate a substanțelor care au compoziție constantă — numite *compuși proustidici*.

Odată descoperită legea proporțiilor definite, a fost posibilă introducerea noțiunii de *echivalent chimic al unui element*. Pornind de la observația că întotdeauna hidrogenul intră în compoziția substanțelor în proporție mai mică decît celelalte elemente, s-a definit echivalentul chimic ca fiind cantitatea în grame dintr-un element care se combină sau poate înlocui într-o combinație 1 g de hidrogen.

Deoarece o serie de elemente nu reacționează cu hidrogenul, dar formează compuși cu oxigenul, pentru acestea se determină indirect echivalentul chimic, prin intermediul oxigenului. Deoarece 1 g de hidrogen se combină cu 8 g de oxigen, echivalentul unei substanțe care nu formează compuși cu hidrogenul se definește ca fiind cantitatea în grame care se combină sau poate înlocui într-o combinație 8 g de oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o combinaţie binară se poate calcula echivalentul unuia dintre elemente atunci cînd se cunoaşte compoziţia procentuală şi echivalentul celuilalt element.

Astfel în cazul oxidului de calciu CaO a cărui compoziţie procentuală este 71,43% Ca şi 28,57% O, echivalentul oxigenului fiind 8:

$$\frac{E_{\text{calciu}}}{E_{\text{oxigen}}} = \frac{71,43}{28,57},$$

din care:

$$E_{\text{calciu}} = 8 \cdot \frac{71,43}{28,57} = 20.$$

Acelaşi rezultat se obţine şi în hidrura de calciu CaH_2 — a cărui compoziţie procentuală este 95,24% Ca şi 4,76% H.

$$\frac{E_{\text{calciu}}}{E_{\text{hidrogen}}} = \frac{95,24}{4,76},$$

de unde

$$E_{\text{calciu}} = 1 \cdot \frac{95,24}{4,76} = 20.$$

În cazul cunoaşterii maselor atomice şi moleculare *echivalentul chimic al unui element poate fi calculat ca raportul dintre masa sa atomică şi valenţă.*

În cazul proceselor de oxido-reducere, echivalentul chimic poate fi calculat ca *raportul dintre masa atomică a elementului şi numărul de electroni schimbaţi (cedaţi sau primiţi în proces).*

Prin *echivalentul gram* se înţelege echivalentul chimic exprimat în grame.

1.4.3. Legea proporţiilor multiple

Unele elemente formează prin combinarea cu un alt element diferite substanţe compuse, deci, conform legii conservării masei, reacţionează cu cantităţi diferite ale acelui element. Pentru cazul formării unor astfel de combinaţii J. Dalton (1803) formulează *legea proporţiilor multiple* arătînd că *„diferitele cantităţi dintr-un element, formînd cu aceeaşi cantitate dintr-un al doilea element mai multe combinaţii, se află între ele într-un raport de numere întregi şi mici“.*

Exemplul clasic îl constituie oxizii azotului. Astfel,

în protoxidul de azot N_2O	raportul	$(1 \times 8 : 14$
oxidul de azot N_2O_2	dintre masa	$(2 \times 8) : 14$

Scanned with OKEN Scanner

trioxidul de azot N_2O_3	oxigenului	$(3 \times 8) : 14$
trioxidul de azot N_2O_4	și	$(4 \times 8) : 14$
pentoxidul de azot N_2O_5	azotului este	$(5 \times 8) : 14$

Deci cantitățile de oxigen din diferiți compuși obținuți sînt multiplii simpli ai unei cantități de oxigen.

Situația este similară în cazul oxizilor sulfului SO, SO_2, SO_3.

Echivalenții chimici ai elementului care se combină în proporții diferite cu un alt element au valori diferite în fiecare combinație. Calculul echivalenților azotului în oxizii săi este prezentat în tabelul 1.2.

Tabelul 1.2

Calculul echivalenților azotului în oxizii de azot

Oxid	% N	% O	$\frac{\%N}{\%O}$	$E_{azot}=8\cdot\frac{\%N}{\%O}$
N_2O	63,64	36,36	1,750	14,00
N_2O_2	46,67	53,33	0,875	7,00
N_2O_3	36,84	63,16	0,583	4,66
N_2O_4	30,43	69,57	0,437	3,50
N_2O_5	25,93	74,07	0,350	2,80

1.4.4. Legea volumelor constante

Pornind de la datele experimentale care arată că în reacțiile de sinteză și de descompunere a acidului clorhidric, apei, amoniacului, între volumele reactanților și cele ale compușilor rezultați există relațiile:

1 volum clor + 1 volum hidrogen = 2 volume acid clorhidric
1 volum oxigen + 2 volume hidrogen = 2 volume apă
1 volum azot + 3 volume hidrogen = 2 volume amoniac.

J. L. Gay-Lussac enunță *legea volumelor constante*, prin care arată că *„la presiune constantă volumele a două gaze care se combină se află, între ele și față de volumul combinației rezultate, într-un raport de numere întregi și mici"*.

1.5. CONSECINȚE ALE LEGILOR GENERALE ALE CHIMIEI

Descoperirea legilor proporțiilor în greutate a readus în actualitate teoria filozofilor greci asupra discontinuității materiei J. Dalton (1805) arată că cea mai mică parte dintr-o substanță care nu se mai

Scanned with OKEN Scanner

poate diviza este atomul. Procesul de combinare elementar constă din reacţia unui atom dintr-un element cu un atom sau cu un număr mic şi întreg de atomi din alt element, reacţia repetîndu-se de n ori.

Deci între combinarea elementelor în proporţii de greutate constante sau multiple şi combinarea atomilor unu la unu sau unu la un multiplu există un paralelism. În cazul formării unei substanţe prin combinarea de a grame de element A, cu b grame de element B, în cele a grame există un număr n de atomi ai elementului A iar în cele b grame sînt n sau multiplu întreg de n de atomi B ; masele atomice relative se găsesc în raportul $a:b$ sau multiplu de $a:b$. De exemplu, în cazul combinării a 32 g de sulf cu 16 g de oxigen, există n atomi de sulf şi n atomi de oxigen, masele relative ale sulfului şi oxigenului fiind în raportul 32 : 16, iar în cazul combinării a 32 g sulf cu 32 g de oxigen sînt n atomi de sulf şi 2 n atomi de oxigen, raportul între masele relative fiind $2 \times 32 : 32$.

Pornind de la constatarea că hidrogenul este elementul care are în combinaţii o proporţie mai mică decît toate celelalte elemente, Dalton (1808) consideră ca unitatea de masă, masa hidrogenului şi determină în funcţie de aceasta masele atomice relative ale celorlalte elemente.

În ipoteza combinării elementelor în proporţie de 1 : 1, echivalentul unui element în raport cu hidrogenul este egal cu masa atomică relativă a respectivului element. Întrucît s-a arătat că în cazul reacţiilor de formare a substanţelor compuse ce decurg conform legii proporţiilor multiple echivalenţii unui element au valori diferite de la caz la caz, *masa atomică relativă a elementului este egală cu unul din echivalenţii acestuia sau cu un multiplu întreg şi mic al unuia dintre ei.*

Pentru alegerea echivalentului se utilizează metodele de determinare a maselor atomice.

Numărul care arată de cîte ori este mai greu atomul unui element decît atomul de hidrogen, luat ca unitate, se numeşte masa atomică a elementului dat.

Datorită faptului că hidrogenul nu se combină cu o serie de elemente, s-a hotărît (1865) ca masa atomică să se exprime în funcţie de masa atomică a oxigenului, considerată a fi 16. Prin urmare, se ia drept unitate atomică de masă 1/16 din masa atomică a oxigenului. Descoperirea fenomenului de izotopie a oxigenului prin care s-a arătat că acesta este format din trei specii de atomi, avînd masele atomice 16, 17 şi 18, a necesitat alegerea unui alt element care să aibă un singur izotop stabil şi în acelaşi timp să formeze combinaţii cu majoritatea elementelor.

Ca urmare, s-a adoptat drept unitate de masă atomică a $^1/_{12}$ din masa izotopului ^{12}C (1961).

Scanned with OKEN Scanner

Deci, *masa atomică a unui element este reprezentată de numărul care arată de cîte ori este mai greu atomul unui element decît a douăsprezecea parte din masa izotopului* ^{12}C.

Se numește atom-gram cantitatea, în grame, dintr-un element, numeric egală cu masa atomică a acestuia.

Considerînd că, în condiții identice de presiune și temperatură, în volume egale de gaze este conținut același număr de atomi, sinteza acidului clorhidric, apei și amoniacului s-ar putea scrie sub forma:

$$H + Cl = HCl$$

$$2H + O = H_2O$$

$$3H + N = NH_3$$

În conformitate cu cele arătate mai înainte, prin combinarea unui volum de hidrogen conținînd n atomi, cu un volum de clor în care există n atomi, ar trebui să rezulte un volum de acid clorhidric conținînd n atomi compuși; din 2 volume de hidrogen avînd $2n$ atomi și un volum de oxigen — respectiv n atomi ar trebui să se obțină un volum de apă — în care să fie incluși n atomi compuși; iar prin combinarea a trei volume de hidrogen, respectiv a $3n$ atomi cu un volum de azot în care există n atomi ar trebui să rezulte un volum de amoniac avînd n atomi compuși. Experiența arată însă că în cazul formării acidului clorhidric, apei și amoniacului, se obțin două volume de produși, deci raționamentul făcut nu este valabil. Corelarea teoriei atomice a lui Dalton cu legea volumelor constante a lui Gay-Lussac a fost posibilă abia după ce A. Avogardo (1811) și A. M. Ampère (1814), independent unul de celălalt, introduc noțiunea de *moleculă, reprezentînd cea mai mică parte dintr-o substanță care mai păstrează proprietățile substanței*. Dalton arată că moleculele gazelor, exceptîndu-le pe cele nobile, sînt diatomice, astfel încît reacțiile de mai sus vor deveni:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

$$3H_2 + N_2 = 2NH_3$$

Analog masei atomice, *masa moleculară a unei substanțe se definește a fi numărul care arată de cîte ori molecula unei substanțe este mai grea decît a douăsprezecea parte din masa izotopului* ^{12}C. Similar atomului-gram, *molecula-gram* sau *molul reprezintă cantitatea, în grame, dintr-o substanță, numeric egală cu masa moleculară a acesteia.*

Bazat pe această ipoteză, Avogardo enunță *legea generală* prin care arată că *volume de gaze aflate în aceleași condiții de temperatură și pre-*

siune conțin același număr de molecule, care va fi discutată mai detaliat în capitolul 9.

Volumul pe care îl ocupă un mol dintr-un gaz oarecare în condiții normale de temperatură și presiune (0°C și 760 mm Hg) se numește *volum molar* (molecular) și are aceeași valoare pentru toate gazele.

În condiții normale, masa unui litru de hidrogen determinată experimental are valoarea 0,08987 g; cunoscînd masa moleculară a hidrogenului 2,0156 g, volumul molar va fi 2,0156 : 0,08987 = 22,4 l. Calculul similar pentru celelalte gaze indică aceeași valoare, confirmînd ideea că *valoarea volumului ocupat de un mol de gaz la 0°C și 760 mm Hg are o valoare constantă independentă de natura gazului.*

Prin urmare *volumul molar al oricărui gaz aflat în condiții normale de temperatură și presiune este de* 22,41 l.

Scanned with OKEN Scanner

2. MATERIA ȘI PARTICULELE EI COMPONENTE

2.1. NOȚIUNEA DE MATERIE

Materia este definită ca o „categorie filozofică care desemnează realitatea obiectivă, dată omului în senzațiile lui, oglindită în ele și existentă independent de ele".

În concepția dialectică, orice corp divizibil este în același timp și indivizibil în cadrul unor anumite limite (astfel, de exemplu, molecula — divizibilă în atomi — acționează ca o unitate indivizibilă în multe procese fizice ; atomul, deși este și el divizibil, acționează ca o unitate în procesele chimice), aspecte confirmate de științele moderne.

Existența obiectivă a materiei vii implică și existența obiectivă a mișcării, spațiului și timpului. Materia se află într-o necontenită mișcare, iar mișcarea materiei se desfășoară în mod necesar în spațiu și timp, fără de care aceasta nu poate exista și nici nu poate fi concepută. De aceea *mișcarea, spațiul și timpul sînt formele fundamentale de existență a materiei.*

Cele menționate anterior scot în evidență existența obiectivă a materiei în continuă mișcare în spațiu și timp și discontinuitatea acesteia.

2.2. PARTICULE ELEMENTARE

2.1.2. Definiție, Generalități

Vechea ipoteză, conform căreia atomii sînt constituenții ultimi ai materiei, a fost infirmată. Prin descoperirea legilor electrolizei de către F a r a d a y (1834) se ajunge la concluzia că sarcina purtată de ioni

Scanned with OKEN Scanner

este un multiplu al unei sarcini elementare, pentru care Stoney (1891) a propus numele de *electron*. Sarcina electronului numit și *negaton* este $e = 4{,}80298 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. CGS (unități electrostatice CGS) = $= 1{,}60210 \cdot 10^{-20}$ u.e.m. (unități electromagnetice CGS).

Masa electronului este $9{,}1091 \cdot 10^{-28}$ g constituind unitatea electronică de masă (u.e.m.).

Raza calculată este de aproximativ $1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm.

1 840 unități electronice de masă = $^1/_{12}$ din masa izotopului carbon 12 = 1 unitate atomică de masă.

În anul 1886, Goldstein a descoperit *protonul*. Protonii sînt particule cu sarcini pozitive H^+, fiind deviate în cîmpul magnetic în sens contrar razelor catodice. Protonul a fost obținut de Rutherford (1919) din nucleele atomilor, bombardînd nuclee ușoare cu particule α. Masa lui este de 1836,13 mai mare decît masa electronului.

Bombardînd beriliul cu radiații α Bathe și Becker (1930) constată apariția unei radiații cu putere penetrantă mai mare decît a radiațiilor γ dure. Experiențele ce au urmat au confirmat că este vorba de particule fără sarcină, a căror masă este apropiată de a hidrogenului, pentru care s-a adoptat numele de *neutroni*.

Aceste trei particule — *electronul, neutronul și protonul* — au o importanță deosebită deoarece *sînt componente ale tuturor atomilor*.

În prezent, numărul particulelor pentru care pot fi deosebite caracteristicile fundamentale, *masă, sarcină, spin* etc. este foarte mare. Prin *spinul unei particule se înțelege momentul cinetic corespunzător rotației particulei în jurul axei proprii*. Spinul reprezintă o proprietate intrinsecă a particulei respective; el poate avea ca valori numere întregi, semiîntregi sau zero (v. cap. 3).

Cele prezentate mai înainte arată că atomul nu mai poate fi considerat indivizibil și indică existența unui număr mare de particule componente ale acestuia.

Se numesc particule elementare, particule componente ale materiei, indivizibile la nivelul cunoștințelor actuale ale științei și tehnicii.

Evoluția științei și tehnicii va putea evidenția și existența unor noi tipuri de particule elementare. Eforturile depuse în prezent de oamenii de știință se îndreaptă spre o clasificare a lor și o reducere a numărului acestora la cîteva care să posede stări energetice superioare, în care particulele elementare cunoscute să se regăsească.

Multe din particulele elementare cunoscute au fost descoperite studiindu-se *radiația cosmică* a cărei prezență a fost semnalată în anul 1909. Radiația cosmică sau radiația penetrantă care sosește din spațiul interplanetar a fost cercetată cu ajutorul camerelor de ionizare.

Radiația cosmică primară (din straturile superioare ale atmosferei) este formată din protoni, particule și nuclee ușoare, cu energie foarte

Scanned with OKEN Scanner

mare. Prin interacțiunea radiației primare cu nucleele gazelor componente ale atmosferei rezultă *radiația secundară* avînd o componentă moale formată din particule care se absorb ușor (fotoni, electroni, pozitroni) și o componentă dură, mai penetrantă, în care sînt prezenți protonii, neutronii și mezonii. Datorită cîmpului magnetic terestru, componenta radiației cosmice primare încărcată cu sarcină suferă o modificare a traiectoriei, dînd naștere la efectul de latitudine (creșterea intensității radiației de aproximativ opt ori în regiunile polare), paralel cu antrenarea ei într-o mișcare în jurul pămîntului prin care iau naștere așa-numitele *centuri de radiații*.

Prima particulă identificată în radiația cosmită a fost *pozitronul*, descoperit de A n d e r s o n (1932) prin studiul acestor radiații în cîmpul unor nuclee grele. Această particulă are aceeași masă și aceeași valoare absolută a sarcinii dar de semn opus cu electronul.

Continuînd studiile asupra radiației cosmice, A n d e r s o n și N e d d e r m e y e r (1937) au descoperit o particulă cu masa de 200 ori mai mare ca a electronului, care mai tîrziu a fost numită *mezon* μ (*miuoni*).

Odată cu dezvoltarea fizicii nucleare au fost descoperite o serie de noi particule : *mezoni* π (*pioni*), *mezoni K* (*kaoni*), precum și o serie de particule grele avînd caracteristici comune, numite *hiperoni*.

2.2.2. Mișcarea particulelor elementare

Particulele elementare sînt particule în continuă mișcare. Studiul mișcării lor nu poate fi efectuat cu ajutorul mecanicii clasice, deoarece prezintă aspecte noi legate de masa lor foarte mică și viteză deosebit de mare, aceste aspecte au putut fi explicate cu ajutorul mecanicii relativiste.

Pentru descrierea unui fenomen fizic trebuie să se cunoască locul din spațiu și momentul de timp la care acesta are loc. Din acest motiv, mecanica clasică a introdus noțiunea de sisteme de referință față de care se raportează mișcarea, stabilind totodată modul de măsurare al distanțelor și duratelor.

Dacă asupra unui corp aflat în repaus nu se exercită acțiunea altor corpuri, se constată că această stare se menține. O bilă lansată pe un plan orizontal va avea o mișcare uniform rectilinie pe o durată cu atît mai mare cu cît suprafețele cu care vine în contact sînt mai bine șlefuite. Mișcarea bilei se încetinește oprindu-se la un moment dat, datorită acțiunii cauzelor externe, respectiv frecării cu aerul și cu suprafața pe care se deplasează bila. Se admite că mișcarea bilei ar fi rămas rectilinie uniformă dacă s-ar fi eliminat complet cauzele externe.

Scanned with OKEN Scanner

Pornind de la aceste observații, Newton formulează primul *principiul al mecanicii, principiul inerției*, conform *căruia orice corp își păstrează starea de repaus sau de mișcare rectilinie* și *uniformă atîta timp cît asupra sa nu se exercită acțiunea altor corpuri.*

Prin inerție se înțelege tendința corpurilor de a-și menține starea de repaus sau de mișcare rectilinie și uniformă.

Considerînd o sferă de repaus pe podeaua plană a unui vehicul care se mișcă rectiliniu și uniform, se constată că sfera păstrează starea de repaus în raport cu vehiculul și prin urmare principiul inerției este satisfăcut. În cazul în care vehiculul se oprește brusc sau își schimbă direcția de mișcare, sfera nu-și mai păstrează starea de repaus în raport cu sistemul de referință ales, fără ca aparent să fi suferit vreo acțiune din partea altor corpuri și, prin urmare, se abate de la legea enunțată mai înainte. Situația este analoagă considerînd ca sistem de referință globul pămîntesc.

Se numește sistem inerțial sistemul de referință în raport cu care principiul inerției este exact satisfăcut. Toate sistemele de referință care se mișcă rectiliniu și uniform în raport cu un sistem inerțial sînt, de asemenea, inerțiale.

Întrucît în univers nu există corp absolut nemișcat față de care să se poată stabili mișcarea sau repausul altor corpuri, înseamnă că nu există un sistem de referință absolut. Deoarece noțiunea de spațiu este strîns legată de noțiunea de sistem de referință, din acest punct de vedere noțiunea de spațiu este relativă.

Pentru a caracteriza mișcarea unui corp, este necesar să se utilizeze un alt corp drept sistem de referință. Se exemplifică acest lucru în fig. 2.1.

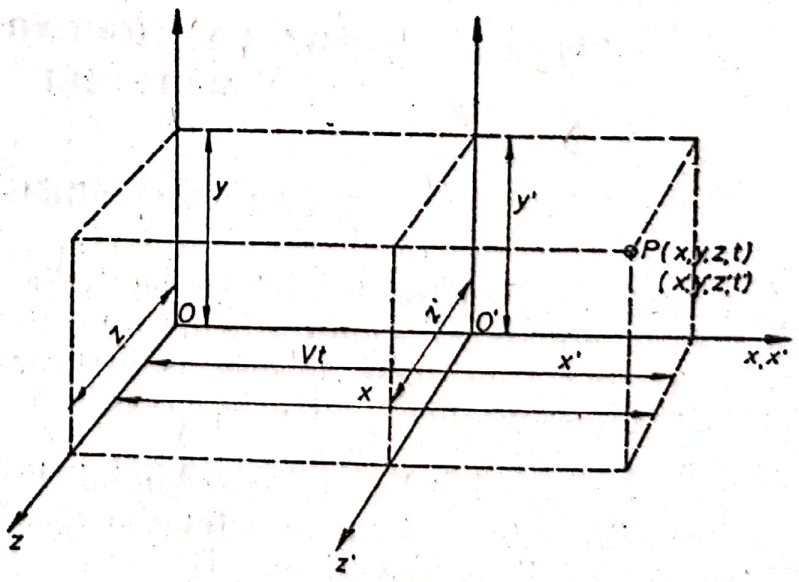


Fig. 2.1. Coordonatele unui punct material față de două sisteme de referință inerțiale

Scanned with OKEN Scanner

Pe lîngă sistemul de referință se introduce un sistem de coordonate, solidar cu unul din corpuri. În acest caz, coordonatele tuturor punctelor celuilalt corp vor determina poziția relativă a acestuia față de corpul căruia i s-a atașat sistemul de coordonate.

Orice punct material în mecanica clasică este determinat de patru coordonate, trei referitoare la poziția lui în spațiu și una referitoare la timp.

Se consideră că în sistemul de referință inerțial S, avînd legat solidar de el un sistem de coordonate cu originea în O, punctul material P are coordonatele (x, y, z, t), iar în sistemul de referință S' de care este atașat sistemul de coodonate cu originea în O' are coordonatele (x', y', z', t').

Sistemul S' avînd axele Oy' și $O'z'$ paralele cu axele Oy și Oz ale sistemului S, se mișcă rectiliniu și uniform cu viteza V față de S, în direcția și sensul axelor Ox, respectiv Ox'.

Un observator din sistemul S care urmărește un anumit fenomen fizic constată că acesta se desfășoară în t secunde. Un alt observator din S', urmărind același fenomen, măsoară o durată de t' secunde. Duratele t și t' sînt egale, deoarece se presupune că timpul decurge la fel în toate sistemele inerțiale.

Din fig. 2.1 se pot deduce relațiile de transformare ale coordonatelor punctului material P din sistemul S în sistemul S'. Aceste relații au fost formulate pentru prima dată de Galileo Galilei și sînt cunoscute sub numele de *transformările Galilei*.

Studiul mișcării particulelor elementare a necesitat principii noi (v. 2.2.3.) cărora le corespund transformări adecvate (transformările Lorenz).

2.3. LUMINA — FORMA PARTICULARĂ DE PREZENTARE A MATERIEI

2.3.1. Generalități

Introducerea metodelor optice pe scară largă în analiza chimică implică completarea cunoștințelor muncitorilor și tehnicienilor din această ramură cu unele noțiuni asupra naturii luminii și proprietăților sale, indispensabile pentru înțelegerea și utilizarea eficientă a aparaturii moderne din dotare.

Ipotezele emise asupra naturii luminii în decursul secolelor au avut de cele mai multe ori un caracter pur speculativ, neexistînd posibilitatea verificării lor experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

Bazîndu-se pe observația că, în mod obișnuit, lumina se propagă în linie dreaptă, au fost enunțate legile propagării luminii : legile reflexiei — cunoscute din antichitate, utilizate de Euclid și Aristotel și legile refracției enunțate de S n e l l i u s (1626) și D e s c a r t e s (1637).

Ca urmare a descoperirii fenomenelor de interferență și difracție, la sfîrșitul secolului al XVII-lea, H u y g e n s (1690) formulează *teoria ondulatorie asupra luminii*, completată de Fresnel, conform căreia *lumina constituie o perturbație a unui mediu elastic special numit „eter"*, viteza de propagare a acestei perturbații depinzînd, de asemenea, de natura corpului transparent, iar modul ei de propagare fiind undele transversale periodice, de frecvență foarte mare. Existența eterului cosmic nu a putut fi dovedită.

După descoperirea undelor electromagnetice în a doua jumătate a secolului trecut se emite *teoria electromagnetică a luminii*, conform căreia *lumina este constituită din unde electromagnetice, efectele luminoase fiind produse de cîmpul electric al undei electromagnetice.* Și teoria electromagnetică prezintă aspecte deficitare, în special în ceea ce privește problemele de emisie și absorbție a energiei radiante.

Newton emite teoria corpusculară a luminii, conform căreia lumina este alcătuită din particule materiale ce se propagă în direcția razei luminoase cu viteze diferite în medii transparente.

Una din principalele deficiențe ale acestei teorii bazate pe mecanica clasică consta în considerarea particulei de lumină ca particulă cu masă *m*, oarecare, care se supune legilor mecanicii clasice. Această deficiență conduce la concluzii eronate legate de proprietățile luminii.

În anul 1900, Max Planck emite teoria cuantică a luminii, care reia într-o formă modernă teoria corpusculară. Prin noua teorie se pot explica și unele fenomene în fața cărora teoria electromagnetică s-a dovedit nesatisfăcătoare. *S-a stabilit astfel că un flux de unde luminoase de orice frecvență* ν, *se comportă în unele fenomene — ca efectul fotoelectric — drept un flux discontinuu, alcătuit din particule de lumină, numite fotoni, a căror energie de mișcare este* $h\nu$. Aspectul corpuscular al luminii se manifestă mai mult sau mai puțin pregnant în funcție de frecvență : în domeniul infraroșu, pentru care frecvența undelor luminoase este mică, acest aspect se manifestă atît de slab, încît experimental nu apare vizibil, în majoritatea cazurilor predominînd deci aspectul ondulatoriu, în timp ce în domeniul ultraviolet, deci pentru frecvențe mari, radiațiile se comportă practic ca un flux de fotoni.

În domeniul vizibil, balanța corpuscular-ondulatoriu este echilibrată, experimental fiind puse în evidență atît proprietăți corpusculare ale luminii (efect fotoelectric) cît și proprietăți ondulatorii (interferență, difracție).

Scanned with OKEN Scanner

Evoluția istorică a concepțiilor asupra naturii luminii au dus la concluzia că radiațiile luminoase sînt unde electromagnetice.

Noțiunea de foton, considerată ca particulă de cîmp electromagnetic, completează teoriile privind natura luminii, astfel încît ele să poată explica și aspectele discontinue ale proprietăților acesteia și să conducă la dualitatea corpuscul-undă.

Lumina-fenomen ondulatoriu și corpuscular; dualitatea particulă-undă. Fenomenele de propagare rectilinie, reflexie și refracție a luminii pot fi explicate pe baza ambelor teorii: corpusculară și ondulatorie. Fenomenele care sînt condiționate de trăsăturile ce deosebesc cel mai mult particulele de unde își găsesc însă explicația numai prin una dintre aceste teorii, deoarece o particulă este întotdeauna localizată într-o regiune finită a spațiului, pe cînd unda se întinde pe un spațiu infinit. Fenomenele de interferență, difracție, dispersie —și polarizare presupun o extindere spațială, pe cînd emisia radiației termice și efectul fotoelectric presupun restrîngerea și localizarea undei într-o regiune extrem de mică. Existența ambelor categorii de fenomene implică admiterea faptului că lumina conține în sine ambele calități — de undă și particulă — dar în unele momente una din calități predomină.

Pînă la elaborarea teoriei cuantice, relațiile de definiție ale *indicelui de refracție* corespunzătoare teoriei ondulatorii a lui Huygens ($n = v_1/v_2$) și teoriei corpusculare a lui Newton ($n = v_2/v_1$) păreau incompatibile. Admițînd dualismul undă-particulă această dificultate dispare: una din relații conține vitezele undelor de lumină, iar cea de-a doua vitezele particulelor de lumină.

Considerînd o rază de lumină care trece din vid, unde viteza ei este c, într-un mediu oarecare, avînd indicele de refracție n, conform teoriei ondulatorii se scrie relația:

$$n = \frac{c}{v_f}, \tag{2.1}$$

în care v_f este viteza de fază a undei, iar conform teoriei corpusculare:

$$n = \frac{v_p}{c}, \tag{2.2}$$

unde v_p este viteza particulelor (fotonilor).

Din relațiile (2.1) și (2.2) rezultă:

$$v_p \cdot v_f = c^2. \tag{2.3}$$

Considerînd lumina ca o undă de viteză v_f și frecvența ν lungimea de undă este:

$$\lambda = \frac{v_f}{\nu}. \tag{2.4}$$

Scanned with OKEN Scanner

În anul 1924, de Broglie postulează că *fiecărui fenomen ondulatoriu îi este atașată o particulă și fiecărei particule îi este atașată o undă — unda asociată*. Valoarea lungimii ei de undă este

$$\lambda = \frac{h}{mv_p}. \tag{2.5}$$

Din punct de vedere energetic, echivalența în descrierea undă-particulă pentru lumină cere ca:

$$E = h\nu = mc^2. \tag{2.6}$$

Din relațiile (2.4) și (2.5) se obține:

$$\lambda = \frac{c^2}{\nu v_p}, \tag{2.7}$$

care prin corelarea cu relația (2.4) dă tocmai relația ce rezultă din faptul că atît teoria corpusculară, cît și cea ondulatorie trebuie să furnizeze aceeași valoare pentru indicele de refracție n, care se poate determina și direct, experimental.

Valabilitatea teoriei lui de Broglie susținînd dualitatea particulă-undă a fost demonstrată practic de o serie de fapte experimentale. Davisson și Germer (1927) au demonstrat existența fenomenului ondulatoriu atașat electronului și valabilitatea relației calitative (2.5) postulate de de Broglie prin punerea în evidență a fenomenelor de difracție și interferența electronilor printr-o rețea de difracție constituită dintr-un cristal de nichel. În acest fel s-a demonstrat că în realitate este vorba nu despre particule sau unde, ci de un nou gen de particule, care au legi specifice de mișcare, avînd proprietăți corpusculare și ondulatorii, numite *microparticule*.

S-a arătat că microparticulele posedă proprietățile de generare și anihilare de perechi, procese de transformare reciprocă a particulelor de substanță în cîmp electromagnetic și invers. Aceasta demonstrează că cele două teorii asupra naturii luminii sînt aspecte particulare ale uneia și aceleiași probleme. Corpusculele și radiația electromagnetică fiind aspecte particulare de prezentare a aceleiași realități — materia.

2.3.2. Tipuri de radiații electromagnetice și metode de obținere a lor

După cum s-a văzut, lumina poate fi considerată o undă electromagnetică caracterizată prin lungimea de undă λ și frecvența ν. Figura 2.2 arată domeniul vast de variație a lungimilor de undă a radiațiilor electromagnetice, indicînd și clasificarea lor în diverse tipuri bazat pe acest principiu.

Scanned with OKEN Scanner

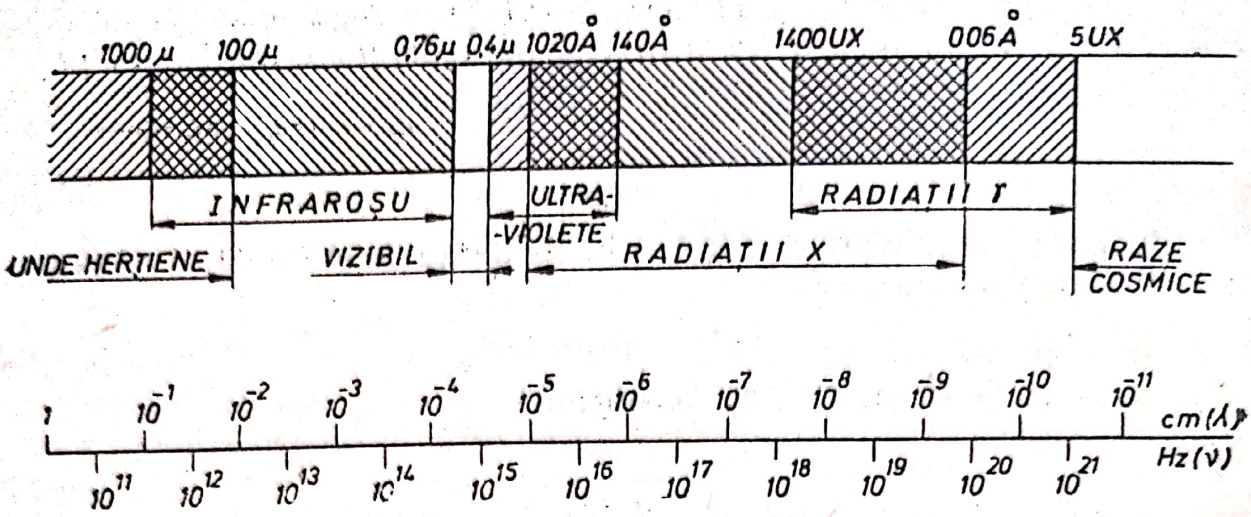


Fig. 2.2. Spectrul electromagnetic.

Unităţile de măsură pentru lungimea de undă sînt submultiplii metrului, alegîndu-se mărimile adecvate tipului de radiaţie.

1 μ $= 10^{-6}$m
1 mμ $= 10^{-9}$m
1 Å $= 10^{-10}$m.

Lumina albă (domeniul vizibil) este compusă dintr-o serie de radiaţii de lungimi de undă cuprinse între 4 000 şi 7 000 Å. Lumina monocromatică este formată din radiaţii electromagnetice avînd aceeaşi lungime de undă ; prin urmare, lumina albă este compusă dintr-o serie de radiaţii monocromatice. *Se defineşte spectrul unei radiaţii prin totalitatea radiaţiilor monocromatice componente ale radiaţiei electromagnetice.*

Spectrul radiaţiilor luminii albe este format din următoarele radiaţii monocromatice :

— radiaţia roşie $\lambda = 7\,598$ Å
— radiaţia portocalie $\lambda = 6\,563$ Å
— radiaţia galbenă $\lambda = 6\,896$ Å
— radiaţia verde $\lambda = 5\,270$ Å
— radiaţia albastră $\lambda = 4\,861$ Å
— radiaţia indigo $\lambda = 4\,308$ Å
— radiaţia violetă $\lambda = 3\,968$ Å.

Prin urmare, pentru a studia o radiaţie este necesar ca ea să fie descompusă în componentele de diferite lungimi de undă, realizîndu-se spectrul propriu-zis, procedîndu-se apoi la identificarea componentelor în ceea ce priveşte calitatea şi intensitatea lor.

Radiaţiile infraroşii au fost descoperite de F. W. H e r s c h e l (1800) care încercînd să stabilească repartiţia puterii radiante în diferite regiuni ale spectrului solar, constată că unul dintre termometrele martor, situat în afara domeniului vizibil, dincolo de roşu, arată valoarea cea

Scanned with OKEN Scanner

mai mare, evidențiind în felul acesta existența unor *radiații invizibile*, caracterizate mai ales prin proprietățile lor calorice ; aceste proprietăți se datorește faptului că orice radiație electromagnetică prin absorbție într-o substanță se transformă, în cea mai mare parte, în căldură, fenomenul avînd o intensitate mai mare în cazul radiațiilor infraroșii, întrucît maximul de energie emisă de diferite surse se găsește în această regiune a spectrului ; aceste proprietăți deosebit de accentuate nu impietează însă asupra integrării radiațiilor infraroșii în categoria radiațiilor luminoase, ținînd seama că au toate proprietățile acestora și dau naștere la toate fenomenele amintite anterior ; prin urmare, denumirea de radiații calorice atribuită imediat după descoperirea lor radiațiilor infraroșii, datorită acțiunii fiziologice și provenienței lor de la corpurile puternic încălzite, se dovedește a fi improprie.

Măsurarea lungimilor de undă în domeniul infraroșu a constituit o problemă dificilă din cauza lipsei unor mijloace corespunzătoare de detectare. După cum arată fig. 2.2 radiațiile infraroșii interferează la limita superioară cu undele hertziene pe intervalul $\lambda = 0{,}1 \ldots 0{,}01$ cm ; așadar, prin micșorarea progresivă a lungimilor de undă hertziene se regăsesc proprietăți stabilite prin mărirea progresivă a lungimilor de undă infraroșii și invers.

Limita inferioară a domeniului infraroșu (granița cu vizibilul) a fost stabilită la 0,76 μ, utilizîndu-se criteriul sensibilității ochiului omenesc. Prin urmare, domeniul radiațiilor infraroșii se întinde între 1 000 și 0,76 μ, cuprinzînd aproximativ zece octave[1] ; în mod convențional, infraroșul se împarte în funcție de domeniul de variație al lungimilor de undă în :

— infraroșu fotografic	$\lambda = 0{,}76 \ldots 1$ μ
— infraroșu apropiat	$\lambda = 1 \ldots 5$ μ
— infraroșu mediu	$\lambda = 5 \ldots 40$ μ
— infraroșu depărtat	$\lambda = 40 \ldots 1\,000$ μ.

Radiațiile infraroșii sînt absorbite de sticla obișnuită dar nu și de halogenurile alcaline : NaCl, KBr, KCl, CaF_2 sau amestecurile acestora, motiv pentru care prisme din aceste materiale sînt utilizate pentru aparatele de detecție în infraroșu.

Energiile radiațiilor din primele octave ale domeniului infraroșu sînt de același ordin de mărime cu energiile de rotație și vibrație moleculară, apărînd interacțiuni între aceste unde și materie ; la incidența unui fascicul de radiații infraroșii de o anumită frecvență cu o moleculă există două posibilități : dacă molecula vibrează cu o frecvență diferită de a undelor incidente, radiațiile trec mai departe fără a interacționa

[1] Octava reprezintă un domeniu de frecvențe sau lungimi de unde a cărui limită superioară diferă de cea inferioară prin factorul 1.

Scanned with OKEN Scanner

sau, dacă molecula vibrează cu aceeaşi frecvenţă, în anumite condiţii, absoarbe o parte din energia radiantă trecînd într-o stare excitată. După cum s-a arătat, energia se transmite discontinuu prin cuante, tranziţia manifestîndu-se prin mărimea amplitudinii oscilaţiilor. *Energia vibratorie absorbită de molecule se transformă în energie de translaţie*, la ciocnirea cu o moleculă vecină, molecula excitată revine la starea iniţială, fiind capabilă de o nouă absorbţie. Energia de translaţie se manifestă prin dezvoltare de căldură, deci procesul fiind acela de transformare a energiei radiante în energie termică.

Fenomenul avînd această desfăşurare poartă numele de *absorbţie prin rezonanţă*, energia absorbită putîndu-se măsura prin diferite sisteme spectrofotometrice (v. cap. 2), exprimîndu-se ca diferenţa dintre valoarea energiei moleculei excitate şi valoarea iniţială a energiei moleculei. Spectrele moleculare în infraroşu furnizează o serie de date asupra structurii moleculelor substanţelor, în special a celor organice.

Radiaţiile ultraviolete descoperite de R o t t e r (1801) sînt *radiaţiile situate dincolo de violet, avînd lungimi de undă cuprinse între* 4 000 şi 140 Å. După cum se vede, la limita lor inferioară acestea interferează cu radiaţiile X pe domeniul 1 020—140 Å, deci apare o situaţie similară cu cea întîlnită anterior în cazul radiaţiilor infraroşii cu undele hertziene.

Radiaţiile avînd lungimi de undă cuprinse între 4 000 şi 1 800 Å *formează ultravioletul propriu-zis, iar cele cu lungimi de undă variind între* 1 800 şi 140 Å *sînt cunoscute sub numele de radiaţii ultraviolete îndepărtate sau ultraviolet în vacuum.*

Sursa naturală a radiaţiilor ultraviolete este lumina solară ; în mod artificial, ele pot fi produse cu ajutorul unor lămpi cu vapori de mercur.

Radiaţiile ultraviolete au proprietatea de a impresiona puternic placa fotografică, de a produce fluorescenţa unor substanţe (ex. : platinocianura de bariu), de a favoriza unele reacţii fotochimice. Ele sînt absorbite de sticlă, dar cele din ultravioletul propriu-zis nu sînt absorbite de cuarţ, acesta din urmă constituind materialul din care se confecţionează prismele integrate în aparatura utilizată pentru studiul acestui tip de radiaţii.

Radiaţiile ultraviolete au multiple utilizări dintre care se aminteşte utilizarea lor în spectrofotometrie, precum şi numeroasele tratamente medicale bazate pe acţiunea acestor radiaţii asupra fixării calciului în organism şi a distrugerii anumitor microorganisme etc.

Radiaţiile X descoperite de Roentgen (1895) sînt radiaţii avînd lungimi de undă cuprinse între 1 020 şi 0,06 Å (fig. 2.2). Pe domeniul superior cuprins între 1 020 şi 140 Å ele se suprapun cu ultravioletul, iar la limita inferioară pentru lungimi de undă cuprinse între 1,4 şi 0,06 Å se interferează cu razele γ.

Scanned with OKEN Scanner

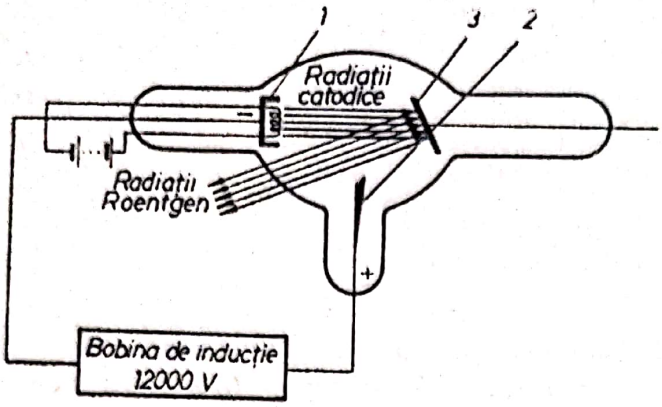


Fig. 2.3. Tub Crookes.

Pentru obținerea lor se folosesc tuburi Crookes, aflate sub vid de 10^{-6} at. S-a atătat că în aceste condiții, sub o diferență de potențial de 12 000 V între catodul *1* și anodul *2*, catodul va emite un flux de electroni (raze catodice). Fluxul de electroni lovind un obstacol, materializat prin anticatodul metalic *3* electronii vor fi frînați și opriți, energia lor cinetică transformîndu-se în cea mai mare parte în căldură, dar o mică parte din ea va părăsi anticatodul sub formă de radiație X.

Lungimea de undă a radiațiilor roentgen obținute este cu atît mai mică, cu cît electronii ce bombardează anticatodul au o energie mai mare, deci o viteză mai mare, acestea fiind funcție de tensiunea aplicată între electrozi.

Schematic tubul Crookes este reprezentat în fig. 2.3.

Obținerea radiațiilor roentgen arată posibilitatea transformării electronilor în fotoni (anihilarea particulelor elementare), deci arată posibilitatea transformării particulelor materiale în particule de cîmp electromagnetic.

O perfecționare adusă tuburilor Crookes o constituie tuburile Coolidge (fig. 2.4) avînd drept catod un filament incandescent *1* care emite electroni prin efect termoionic. Electronii sînt accelerați de diferența de potențial stabilită între catodul *1* și anodul *2* care servește în același timp drept anticatod ; este posibilă reglarea vitezei radiațiilor

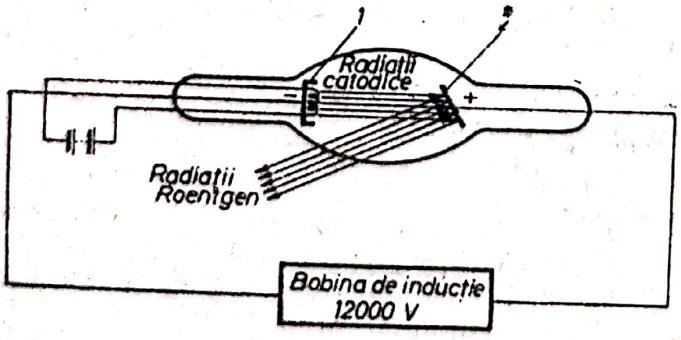


Fig. 2.4. Tub Coolidge.

Scanned with OKEN Scanner

catodice la o valoare exact determinată de potențialul accelerator, obținîndu-se radiații X omogene (fig. 2.4.)

În tuburile de descărcare prin gaze rarefiate, geneza și accelerarea electronilor se produc în condiții complexe, astfel că rezultă o gamă întreagă de radiații catodice diferite ca viteză care dau naștere unor radiații X foarte neomogene. În tuburile actuale, cele două procese, emisia și accelerarea electronilor, nu mai depind unul de altul, putîndu-se controla separat.

Radiațiile X sînt invizibile, dar pot fi înregistrate prin diferitele lor efecte: *ionizarea gazelor, impresionarea plăcii fotografice sau fluorescența unor substanțe* (ex.: platinocianura de bariu). *Pe baza primului fenomen se poate măsura cantitativ intensitatea lor, cu ajutorul camerei de ionizare.*

Datorită lungimii lor de undă mici, radiațiile X au o mare *putere de penetrație*, străbătînd straturi destul de groase de materiale opace pentru lumina obișnuită. Intensitatea lor slăbește la trecerea prin diferite materiale datorită unui proces de absorbție.

Considerînd un strat de substanță absorbantă de grosime x (fig. 2.5), asupra căreia cade o radiație incidentă de intensitate I_0, după traversarea acestuia va fi I. Intensitatea reținută de pătura infinit subțire dx de substanță va fi proporțională atît cu intensitatea I a radiației, cît și cu grosimea dx:

$$dI = -aI\,dx. \tag{2.8}$$

Semnul minus arată că intensitatea I scade atunci cînd grosimea stratului x crește, a fiind o constantă de proporționalitate, caracterizînd substanța întrebuințată, numită *coeficient de atenuare a materialului pentru radiații X, nedepinzînd de intensitatea acestora, dar fiind funcție de frecvența lor*, deci avînd o valoare determinată numai pentru radiații X omogene. Coeficientul a are valori mai mari pentru elementele grele (de ex.: plumbul) decît pentru elementele ușoare (de ex.: aluminiul).

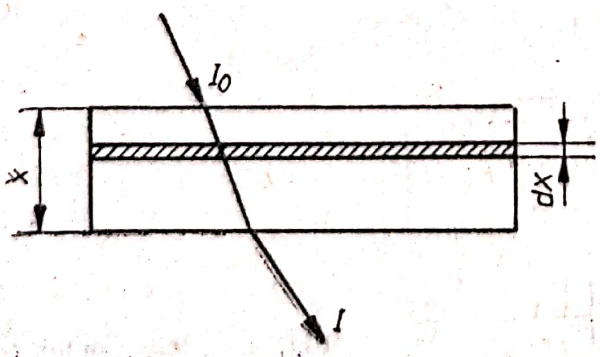


Fig. 2.5. Schiță la legea Lambert.

Integrînd ecuația (2.8) între limitele I_0 și I, respectiv 0 și x, se obține :

$$\ln \frac{I}{I_0} = ax, \tag{2.9}$$

sau :

$$I = I_0 e^{-ax}.$$

Relația (2.9), cunoscută sub numele de *legea exponențială a lui Lambert, arată că intensitatea transmisă descreşte în progresie geometrică atunci cînd grosimea stratului absorbant creşte în progresie aritmetică.*

Slăbirea intensității unui fascicul de radiații X primar la trecerea lui prin materialul considerat este cauzată de două fenomene distincte care se suprapun : o absorbție propriu-zisă și o difuzie — fenomen ce generează un fascicul de radiații X secundare, ambele însă contribuind la absorbția globală. Prin urmare, factorul a reprezintă de fapt o sumă :

$$a = \gamma + \delta, \tag{2.10}$$

în care γ corespunde porțiunii absorbite de substanță, iar δ celei difuzate.

Apariția radiațiilor X secundare (difuzate) se explică prin teoria electromagnetică asupra luminii în felul următor : sub impulsul cîmpului oscilant al undei incidente, electronii substanței penetrate execută oscilații forțate de aceeași frecvențe și fază, echivalînd cu propagarea în toate direcțiile a unei radiații coerente, sincronă cu cea incidentă.

Natura ondulatorie a radiațiilor X a fost pusă în evidență de experiențele lui B a r b l a (1906) care au arătat că prin difuzie simplă radiațiile pot fi polarizate.

Realizarea fenomenului de difracție a radiațiilor X s-a obținut prin utilizarea unei *incidențe tangențiale*, echivalînd cu o micșorare aparentă a *constantei reticulare*, devenită astfel comparabilă cu lungimea de undă a radiațiilor. V o n L a u e (1912) utilizează rețele naturale — cristalele, obținînd figuri de interferență cu raze X (*lauergrame*).

Dispozitivul experimental folosit de Von Laue, reprezentat în fig. 2.6, este format dintr-o sursă de radiații X — anticatodul A de la care se emite un fascicul delimitat de fantele F_1 și F_2 care traversează cris-

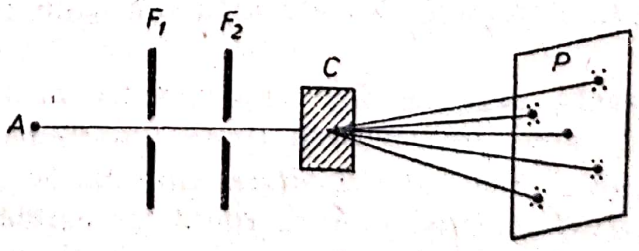


Fig. 2.6. Principiul metodei Von Laue.

talul C obținîndu-se pe un ecran fluorescent sau pe o placă fotografică P, pe lîngă imaginea petei centrale, o serie de pete de difracție, reflectînd simetria cristalului.

Această experiență a deschis drumul dezvoltării unor noi metode de studiere a structurii cristalelor și a legăturilor interatomice în molecule.

Difracția radiațiilor X este utilizată în tehnică pentru controlul structurii metalelor, furnizînd o serie de date asupra calității acestora.

Descoperirea radiațiilor roentgen a deschis noi orizonturi și în domediul medicinii prin posibilitatea realizării radiofgrafiilor și radioscopiilor.

2.3.3. Principiile teoriei relativității restrînse

Încă de la începutul secolului al XIX-lea se impune definitiv teoria ondulatorie a luminii, prin care propagarea ei este asimilată cu propagarea unor unde elastice. În consecință, în această perioadă se fac presupuneri asupra existenței unui suport material pentru undele luminoase numite *eter*. În acest sens, o serie de experiențe caută să pună în evidență efectele condiționate de existența eterului.

Experințele Michelson—Morley, efectuate pe baza fenomenelor de interferență au dus la infirmarea acestei ipoteze și au arătat totodată că modelul mecanic al propagării luminii bazat pe legile fundamentale ale mecanicii clasice este inconsistent, acestea avînd un caracter limitat.

Astfel la sfîrșitul secolului trecut și începutul secolului al XX-lea, apare necesitatea elaborării unei noi teorii capabilă să explice consecvent noile experiențe ; această cerință se realizează prin elaborarea de către Albert Einstein (1905) *a principiilor generale ale teoriei relativității restrînse* :

Principiul relativității : Legile naturii sînt aceleași în toate sistemele de referință inerțiale.

sau :

Toate sistemele de referință inerțiale sînt echivalente pentru legile fizicii.

Aceasta reprezintă o generalizare a principiului relativității galieiene din mecanică pentru toate fenomenele fizice.

Principiul constanței vitezei luminii în vid : Valoarea vitezei luminii în vid este aceeași pentru toate sistemele inerțiale.

Scanned with OKEN Scanner

2.3.4. Noţiunea de masă în dinamica relativistă

După cum s-a arătat, conform principiului inerţiei formulat în mecanica clasică, un corp asupra căruia nu acţionează nici o forţă, tinde să-şi păstreze starea de repaus sau de mişcare uniformă sau rectilinie.

Dacă însă asupra unui corp se exercită o acţiune din partea altor corpuri, acesta poate fi scos din starea iniţială. *Cauza care modifică starea de repaus sau de mişcare a unui corp se numeşte forţă.*

Cel *de-al doilea principiu al mecanicii clasice poate fi enunţat astfel: acceleraţia imprimată unui corp de masă dată este direct proporţională cu forţa care acţionează asupra corpului, avînd ca formulare matematică relaţia :*

$$F = ma. \tag{2.11}$$

În mecanica relativistă se demonstrează că masa unui corp nu este o mărime independentă de starea de mişcare a acestuia, fiind dependentă de viteza v a corpului după legea :

$$m_{(v)} = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{2.12}$$

în care :

m_0 reprezintă masa de repaus a corpului care se defineşte a fi masa pe care o are un corp în sistemul propriu (sistemul faţă de care se află în repaus) ; ea are deci o valoare constantă) ; $m(v)$ — reprezintă masa de mişcare, care are o valoare variabilă.

La valori ale vitezei corpului mult mai mici decît viteza luminii $v \ll c$ (vitezele uzuale întîlnite în practică), masa de mişcare este egală cu masa de repaus, $m = m_0$, deci sînt valabile legile mecanicii clasice.

Pe măsura creşterii vitezei corpului, cînd aceasta ia valori comparabile cu viteza luminii, valoarea masei de mişcare a corpului respectiv devine din ce în ce mai mare, pentru ca pentru $v \simeq c$, masa de mişcare să ia valoare practic infinită.

Relaţia (2.12) arată că a considera masa drept măsura cantităţii de materie reprezintă un nonsens, în mod contrar s-ar ajunge la concluzia absurdă că un corp conţine o anumită cantitate de materie în sistemul de referinţă inerţial propriu şi o alta într-alt sistem de referinţă inerţial faţă de care corpul se mişcă cu viteza v.

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd relaţia (2.12) în formula de definiţie a impulsului, se găseşte valoarea *impulsului* p al cărui corp care se mişcă cu o viteză v, comparabilă cu viteza luminii:

$$p = m_{(v)} \cdot v = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{2.13}$$

Se constată că, spre deosebire de mecanica newtoniană, mecanica relativistă arată o creştere a valorii impulsului, pentru viteze ale corpului comparabile cu viteza luminii, datorită nu numai creşterii vitezei corpului, ci mai ales creşterii masei acestuia precum şi că formularea matematică a legii a doua a mecanicii clasice nu mai este valabilă decît pentru viteze ale corpului mult mai mici decît viteza luminii.

Şi în *mecanica relativistă masa constituie o măsură a inerţiei*, deoarece cu cît masa unui corp este mai mare, cu atît este necesară o forţă mai mare pentru a schimba starea de mişcare a corpului. Spre deosebire de mecanica newtoniană în care inerţia unui corp are o valoare constantă, în mecanica relativistă aceasta creşte odată cu creşterea vitezei corpului, tinzînd către infinit dacă viteza lui, v, se apropie de viteza luminii, c. Se poate trage concluzia că viteza luminii în vid reprezintă o viteză limită maximă în univers, întrucît pentru un corp avînd o viteză mai mare sau egală cu aceasta, inerţia sa ar avea valoare infinită, fiind necesară o forţă infinit de mare pentru a o învinge.

Aplicînd relaţia (2.12) în cazul particulelor de lumină (fotoni) rezultă):

$$m_f = \frac{m_{0,f}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{2.14}$$

Deoarece în acest caz $v = c$

$$m_{0,f} = m_f \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = 0. \tag{2.15}$$

Prin urmare, fotonii deşi se deplasează cu viteza luminii au masa de mişcare m_f finită, masa lor de repaus $m_{0,f}$ fiind nulă.

Aplicînd definiţia impulsului în mecanica relativistă pentru aceste particule:

$$p = m_f c, \tag{2.16}$$

se constată că impulsul fotonilor are o valoare finită, întrucît este dat de produsul a două mărimi constante.

Scanned with OKEN Scanner

Din cele arătate anterior rezultă că fotonul, neavînd masă de repaus, se deplasează cu viteza luminii, în timp ce celelalte particule materiale, posedînd masă de repaus, se pot deplasa numai cu viteze mai mici decît viteza luminii.

Faptul că masa de repaus a fotonilor este nulă, nu reprezintă o indicaţie în sensul că acesta ar avea un caracter imaterial, cu atît mai mult cu cît — conform principiului constanţei vitezei luminii în vid, faţă de orice sistem de referinţe inerţial fotonul are o viteză c, caracterizîndu-se numai prin masa de mişcare $m_f(c)$.

2.4. RELAŢIA DINTRE MASĂ ŞI ENERGIE

Fizica modernă a îmbogăţit legea conservării energiei, descoperind relaţiile reciproce dintre masă şi energie.

Pentru valori ale raportului $v/c \ll 1$ prin dezvoltare în serie se obţine:

$$\frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \simeq 1 + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c_2} + \ldots \qquad (2.17)$$

Introducînd această expresie în relaţia (2.12) care stabileşte variaţia masei de mişcare a unui corp în funcţie de viteza acestuia se obţine:

$$m \simeq m_0 + \frac{m_0 v^2}{2c^2} + \ldots$$

sau

$$\Delta m = m - m_0 = \frac{m_0 v^2}{2c^2} + \ldots$$

Prin înmulţire cu c^2 se obţine

$$mc^2 = \frac{1}{2} m_0 v^2, \qquad (2.18)$$

unde Δm reprezintă variaţia masei unui corp cînd viteza sa a crescut de la zero la valoarea v;

$\frac{1}{2}m_0v^2$ reprezintă, conform mecanicii clasice, energia cinetică a unui corp de masă m_0 şi viteza v, adică variaţia energiei corpului, ΔE, cînd acesta este scos din starea de repaus şi accelerat pînă atinge viteza v.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare relația (2.18) se poate scrie sub forma :

$$\Delta E = \Delta m\, c^2. \tag{2.19}$$

Din relația (2.19) rezultă că dacă un corp primește o cantitate de energie ΔE din exterior, masa sa variază cu cantitatea

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2}. \tag{2.20}$$

Observația este generală, indiferent de cantitatea de energie primită sau cedată de corp. Faptul că în calorimetrie se consideră că prin încălzirea unui corp energia sa crește, în timp ce masa rămîne nemodificată nu este riguros exact, dar este admisibil din punct de vedere practic, deoarece modificarea valorii masei este atît de redusă, încît nu poate fi percepută cu ajutorul aparatelor de măsură folosite uzual (de exemplu : prin încălzirea masei de 1 kg apă de la 0 la 100°C, energia calorică primită este de 100 kcal, ceea ce indică prin înlocuire în expresia (2.20) o creștere a masei $m = 4{,}64 \cdot 10^{-9}$ g).

Relația (2.19) arată că pentru un sistem izolat de corpuri în care energia este invariabilă ($\Delta E = 0$), nici masa sistemului nu se modifică ($\Delta m = 0$), deci postularea individuală a principiului conservării masei sau a principiului conservării energiei din mecanica clasică nu-și are sens în mecanica relativistă, în aceasta din urmă fiind suficientă postularea unuia din principiile amintite anterior. În conformitate cu aceasta, A. Einstein (1905) formulează *legea interdependenței masei și energiei conform căruia cantitatea de energie a oricărui obiect material (corp, molecule, atom, electron etc.) este egală cu produsul dintre masa acestui obiect și patratul vitezei luminii.*

$$E = mc^2. \tag{2.21}$$

Considerînd un corp a cărui masă de repaus este m_0, energia de repaus a acestui corp va fi :

$$E_0 = m_0 c^2. \tag{2.22}$$

Masa de mișcare a corpului fiind m, energia sa cinetică va fi :

$$E_c = (m - m_0)c^2$$

$$E_c = mc^2 - m_0 c^2.$$

Substituind relațiile (2.20) și (2.21) în expresia (2.22) rezultă

$$E = E_0 + E_c. \tag{2.23}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, energia totală a unui corp în mișcare E este dată de suma dintre energia de repaus E_0 și energia cinetică E_c a corpului respectiv.

Pentru a găsi relația dintre energia și impulsul unui corp se introduce expresia masei din mecanica relativistă (2.12) în relația (2.20) și se ridică la pătrat; se obține:

$$E^2 = \frac{m_0^2 c^4}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \tag{2.24}$$

Se ridică la pătrat relația (2.13), se înmulțește cu c^2 și se adună în membrul drept și în membrul stîng $m_0^2c^4$, obținîndu-se

$$p^2c^2 + m_0^2c^4 = \frac{m_0^2 v^2 c^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + m_0^2c^4$$

sau

$$p^2c^2 + m_0^2c^4 = \frac{m_0^2c^4}{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{2.25}$$

Comparînd relațiile (2.24) și (2.25) se obține relația dintre energie și impuls:

$$E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4. \tag{2.26}$$

Din formula lui Einstein (2.22) stabilind interdependența masă-energie se poate deduce masa de mișcare a fotonului:

$$m_f = \frac{E}{c^2}.$$

Dar, conform principiului lui Planck, energia de mișcare a unui foton este:

$$E = h\nu \tag{2.27}$$

unde h este constanta lui Planck; ν — frecvența luminii.

Deci:

$$m_f = \frac{h\nu}{c^2} \tag{2.28}$$

În cazul fotonilor, energia de repaus fiind nulă, din relația (2.26) se obține

$$E = p\,c. \tag{2.29}$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd relaţiile (2.27) cu (2.29) rezultă :

$$p_f = \frac{h\nu}{c}, \tag{2.30}$$

Din cele arătate mai înainte reiese că relaţia reciprocă dintre masă şi energie caracterizează toate obiectele materiale şi se poate aplica la toate transformările energetice.

2.5. CLASIFICAREA PARTICULELOR ELEMENTARE

Luînd drept criteriu de clasificare masa particulelor, acestea se pot integra în *patru categorii principale* :

— *fotonii* — particule ale cîmpului electromagnetic, avînd masa de repaus nulă ;

— *leptonii* — particule uşoare, cu masa cuprinsă între 0 şi 207 u.e.m. ;

— *mezonii* — particule cu masa mijlocie, cuprinsă între 264 şi 974 u.e.m. ;

— *barionii* — particule grele, avînd masa între 1 836 şi 2 566 u.e.m.

Leptonii şi barionii avînd spinul semiîntreg şi prin urmare supunîndu-se principiului excluziunii al lui Pauli formează clasa *fermionilor*, în timp ce fotonii şi mezonii al căror număr de spini este zero sau întreg şi deci se substrag acestui principiu, formează clasa *bozonilor*.

În tabelul 2.1 se prezintă clasificarea particulelor elementare în funcţie de caracteristicile lor principale.

2.5.1. Proprietăţile particulelor elementare

Particulele elementare prezintă o serie de proprietăţi, deosebit de interesante pentru interpretarea unor fenomene legate de structura materiei, natura luminii, relaţii între materie şi radiaţii electromagnetice etc.

Particulele elementare au proprietatea de a se transforma reciproc.

Studiindu-se reacţiile de dezintegrare, se constată că un neutron se transformă într-un proton, particulă cu masa şi sarcina egale cu unitatea şi un electron, particulă cu masa nulă şi sarcina egală cu valoare absolută cu unitatea, dar negativă, după reacţia

$$_0^1n \rightarrow {}_1^1p + {}_{-1}^0e \tag{2.31}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2.1

Clasificarea particulelor elementare în funcție de caracteristicile principale

Clasa		Tipul particulei	Simbol	Sarcina	Masa de repaus		Spin h	Definiții
					MeV	u.e.m.		
Fotoni		fotoni	γ	0	0	0	1	Particulele cîmpului magnetic
liptoni		neutrino	ν_e, ν_μ	0	0	0	1/2	Particule ușoare cu masa cuprinsă între 0 și 206 u.e.m.
		electron	e^-	−1	0,5	1	1/2	
		mezoni	μ^-	−1	106	207	1/2	
mezoni		mezon π	π^-	−1	140	273	0	Particule de masă medie cuprinsă între 264 și 1 000 u.e.m.
			π°	0	135	264	0	
		mezon K	K^+	−1	494	967	0	
			K°	0	498	974	0	
			K_S°	0			0	
			K_L°	0			0	
barioni	nucleoni	protoni	p	+1	938	1 836	1/2	Particule componente ale nucleului cu sarcină +1 și masă de 1 836 u.e.m.
		neutron	n	0	940	1 838	1/2	Particule componente ale nucleului fără sarcină electrică și o masă de 1 838 u.e.m.
	hiperoni	hiperon Λ	Λ°	0	1 116	2 183	1/2	Particule foarte grele cu mase avînd valori de peste 2 000 u.e.m.
		hiperon Σ	Σ^+	−1	1 189	2 327	1/2	
			Σ°	0	1 192	2 332	1/2	
			Σ^-	−1	1 197	2 341	1/2	
		hiperon $\varkappa$	$\varkappa^\circ$	0	1 315	2 581	1/2	
			$\varkappa^-$	−1	1 321	2 566	1/2	
		hiperon Ω	Ω^-	−1	1 673	3 235	3/2	

Scanned with OKEN Scanner

Toate transformările particulelor elementare trebuie să respecte anumite legi de conservare: conservarea energiei, conservarea impulsului, conservarea spinului, conservarea sarcinii, conservarea masei etc. În cazul reacției (2.31) principiile de conservare a energiei, a spinului și a momentului cantității de mișcare nu sînt satisfăcute, ceea ce a dus la concluzia că în reacție mai rezultă o particulă cu sarcină și masă de repaus nulă pe care Fermi a denumit-o *neutrino*. În acest fel, energia transformării se împarte între electron și această particulă, energia electronului avînd posibilitatea să varieze între zero și valoarea maximă disponibilă.

Prin urmare formularea reacției (2.31) ar fi:

$$ {}^{1}_{0}n \quad {}^{1}_{0}p + {}^{0}_{-1}e + {}^{0}_{0}\nu. \tag{2.32} $$

În cursul reacției de dezintegrare β^+ un proton se transformă într-un neutron, un pozitron — particulă avînd sarcina pozitivă și masa de repaus zero și un *antineutrino*

$$ {}^{1}_{1}p \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e + {}^{0}_{0}\nu. \tag{2.33} $$

Mezonii π încărcați se transformă în mezoni μ, încărcați și neutrini relația (2.34), iar mezonii π neutrii trec în fotoni (2.35), în ambele transformări eliberîndu-se energie:

$$ \pi^{\pm} \rightarrow \mu^{\pm} + {}^{0}_{0}\nu + Ec; \tag{2.34} $$

$$ \pi^{\circ} \rightarrow 2\gamma + E, \tag{2.35} $$

Hiperonii Λ°, particule neutre grele, se transformă în protoni și pioni negativi, din reacție eliberîndu-se o anumită cantitate de energie:

$$ \Lambda^{\circ} \rightarrow p + \pi + Ec. \tag{2.36} $$

Hiperonii Σ^+, particule pozitive grele se transformă fie în protoni și pioni neutri (2.37), fie în neutroni și pioni pozitivi (2.38), din ambele reacții rezultînd energie liberă.

$$ \Sigma^{+} \rightarrow p + \pi^{-} + Ec; \tag{2.37} $$

$$ \Sigma^{+} \rightarrow n + \pi^{+} + Ec. \tag{2.38} $$

Hiperonii și mezonii K pun o serie de probleme dificile caracterizîndu-se printr-o mare instabilitate. Din această cauză aceștia constituie categoria particulelor numite „*stranii*“. Analog cu reacțiile arătate mai înainte, hiperonii și mezonii K suferă o gamă largă de transformări.

Scanned with OKEN Scanner

O altă proprietate a particulelor elementare este aceea de a interacționa între ele efectuîndu-se un schimb de sarcină interacțiune numită și *captură radiativă*, avînd ca rezultat obținerea de noi particule.

Prin schimbul de sarcină dintre mezonii μ negativi și protoni rezultă particule neutre — neutroni și neutrini.

Prin interacțiunea mezonilor (pionilor) cu protonii și neutronii se efectuează o captură radiativă.

Astfel, un pion pozitiv interacționînd cu un neutron, cedează acestuia din urmă sarcina transformîndu-l în proton și rezultînd un pion neutru :

$$\pi^+ + n \rightarrow \pi^\circ + p \qquad (2.39)$$

Reacția poate avea și altă desfășurare, produșii de reacție fiind un proton și un foton :

$$\pi^+ + n \rightarrow \gamma + p \qquad (2.40)$$

Prin anihilarea sarcinii protonilor și transformarea lor în neutroni în reacție cu pionii negativi, aceștia din urmă se transformă în : pioni neutri relația (2.41) sau în fotoni (2.42) :

$$\pi^- + p \rightarrow \pi^\circ + n \qquad (2.41)$$

$$\pi^- + p \rightarrow \gamma + n \qquad (2.42)$$

$$\mu^- + p \rightarrow n + \nu + Ec \qquad (2.43)$$

Mezonii π reacționează cu particulele mai grele pentru a forma hiperoni. În funcție de condițiile din reactor, interacțiunea dintre pionii negativi și protoni poate decurge după una din formele :

$$p + \pi^- \rightarrow \Lambda^\circ \qquad (2.44)$$

$$p + \pi^- \rightarrow \Lambda^- + K^+ \qquad (2.45)$$

$$p + \pi^- \rightarrow \Lambda^\circ + K^\circ \qquad (2.46)$$

O altă proprietate a particulelor elementare este *generarea de pereche.*

Atunci cînd o radiație dură trece prin cîmpul nucleelor grele suferă o transformare din care rezultă o pereche electron pozitron.

$$h\nu = e + p + Ec. \qquad (2.47)$$

Masa electronului este echivalentă cu 0,51 MeV, deci pentru formarea perechii, radiația trebuie să aibă minimum 1,02 MeV. Dacă radiația are energie mai mare, particulele rezultate posedă și o energie cinetică.

Scanned with OKEN Scanner

Prin descompunerea mezonilor μ are loc generarea unei perechi neutrino-antineutrino, odată cu emiterea unui pozitron sau a unui negaton (în funcție de sarcina mezonului) și eliberarea de energie.

$$\mu^{\pm} \rightarrow e^{\pm} + {}^{0}_{+0}\nu + Ec. \qquad (2.48)$$

Mezonii τ generează perechi de mezoni π:

$$\tau^{\pm} \rightarrow \pi^{\pm} + \pi^{-} + \pi^{+} + Ec. \qquad (2.49)$$

Fenomenul invers generării prin care o pereche particulă-antiparticulă formează particule neutre, eliberînd energia lor de repaus poartă numele de anihilare și este o proprietate fundamentală a particulelor elementare.

La întîlnirea unui electron cu un pozitron se formează doi fotoni, fiecare cu o energie de 0,51 MeV — conform principiului conservării energiei.

$${}^{0}_{1}e + {}^{0}_{-1}e \rightarrow 2\ h\nu. \qquad (2.50)$$

Deoarece electronii sînt foarte răspîndiți, viața pozitronilor este foarte scurtă de $1—3 \cdot 10^{-10}$ s, ca urmare a procesului de anihilare (relația 2.50).

Generarea perechii electron-pozitron și anihilarea ei prin formarea fotonilor sînt procese de transformare reciprocă a particulelor cîmpului electromagnetic în particule de substanță și invers. Aceasta demonstrează că între substanță și cîmpul electromagnetic există o interacțiune reciprocă, fiind posibilă transformarea reversibilă a unuia în celălalt.

Fiecărei particule elementare îi corespunde o antiparticulă egală cu ea în ceea ce privește masa și valoarea sarcinii și care diferă prin sensul acesteia.

Prin descoperirea pozitronului s-a demonstrat existența unei particule avînd aceeași masă și același spin, dar momente magnetice și sarcini electrice opuse electronului, deci a unei antiparticule. Existența antiparticulelor a fost confirmată de F. Reives și C. Cowan care au adus argumente în privința existenței reacției.

$${}^{1}_{1}p + \bar{\nu} \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{1}e \qquad (2.51)$$

în care ${}^{0}_{0}\bar{\nu}$ reprezintă antiparticula neutrinoului, deci este un antineutrino, particulă cu sarcină și masă de repaus nulă.

Prin urmare, reacția (2.51) este inversă reacției (2.52).

Suma algebrică a particulelor și antiparticulelor este aceeași înainte și după transformare. Deoarece într-o reacție în care participă particule elementare, o particulă poate fi trecută în celălalt membru ca antiparticulă luînd semnul negativ la adunare, reacția (2.52) este va-

Scanned with OKEN Scanner

labilă numai dacă în membrul doi este un antineutro, deci formularea corectă a acestuia este :

$$^{1}_{1}p \rightarrow ^{1}_{0}n + ^{0}_{1}e + (-\bar{\nu}) \qquad (2.52)$$

Se pare că există antineutrini care însoţesc apariţia electronilor — ν_e şi alţii a mezonilor μ — ν_μ. Acestora le corespund antiparticulele $\bar{\nu}_e$ şi respectiv $\bar{\nu}_\mu$.

S e g r é şi C h a m b e r l a i n au pus în evidenţă (1956) existenţa antiparticulei neutronului — *antineutronul* $\bar{n}$ şi a antiparticulei protonului — antiprotonul — $\bar{p}$. Formarea unei perechi proton-antiproton necesită o energie foarte mare. (Pentru punerea în libertate este necesară o energie de 4,4 GeV). Prin bombardarea unei foiţe de cupru cu proton avînd o energie superioară aceleia de 4,4 GeV a fost pusă în evidenţă prezenţa antiprotonilor.

$$p^+ + \text{nucleu} \rightarrow p^+ + p + p^- + \text{nucleu} \qquad (2.53)$$
$$\text{antiproton}$$

În urma cercetărilor efectuate au fost puse în evidenţă antiparticulele mezonilor şi ale hiperionilor Σ^- şi $\varkappa^-$, ipotetic admiţîndu-se existenţa antiparticulelor şi celorlalţi hiperioni.

Cele arătate mai înainte au exemplificat principalele proprietăţi ale particulelor elementare constituente ale materiei ca transformările reciproce, generarea de perechi şi anihilare, existenţa antiparticulelor corespunzătoare fiecărei particule, lămurind elementele necesare pentru cunoaşterea structurii materiei.

2.6. OBŢINEREA UNOR PARTICULE ELEMENTARE

2.6.1. Obţinerea fluxurilor de electroni

Producîndu-se descărcări electrice în gaze la presiune redusă cuprinsă între 0,1 şi 1 mm Hg şi tensiune înaltă (12 000 V) transportul electricităţii între electrozi se va efectua prin intermediul *ionilor pozitivi gazoşi*.

Fluxurile de ioni pozitivi gazoşi se propagă prin scîntei între electrozi, deci sînt luminoase. Culoarea scînteilor produse este funcţie de natura gazului, proprietate care se foloseşte pentru iluminatul fluorescent şi pentru diverse reclame luminoase. Fluxurile de ioni gazoşi sînt deviaţi şi deviază cîmpul electric şi magnetic.

Scanned with OKEN Scanner

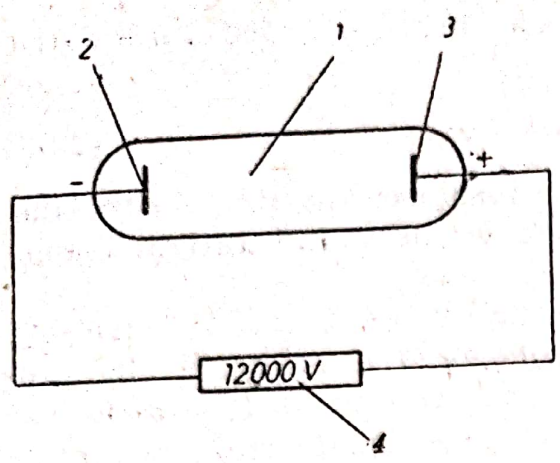


Fig. 2.7. Obținerea radiațiilor catodice:
1 — tub de sticlă sub vid; 2 — catod; 3 — anod; 4 — sursă de curent de înaltă tensiune.

Prin coborîrea presiunii la valori cuprinse între 0,01 și 0,001 mm Hg, numărul atomilor de gaz se reduce considerabil față de cazul anterior, astfel încît nu mai au posibilitatea de a face oficiul transportului sarcinii electrice. În acest caz se observă apariția unui *flux de radiații, numite radiații catodice,* despre care I. Perrin (1895) și I. I. Thomson (1897) au arătat că sînt fluxuri de particule încărcate negativ, respectiv *fluxuri de electroni emiși de catod care se îndreaptă spre anod.*

Atomii de gaz din apropierea anodului cedează acestuia electronii, devenind ioni pozitivi. Ionii pozitivi sînt atrași de catod, prin ciocnire cu acesta se produce o acceptare de electroni, ionii respectivi redevenind atomi.

Schema aparaturii utilizate pentru obținerea fluxului de electroni este redată în fig. 2.7.

Introducînd în fața catodului în imediata vecinătate a acestuia un filament metalic încălzit, emițător de electroni, se constată că emisia fluxului de radiații catodice se produce și la tensiuni coborîte. În fig. 2.8 este reprezentată schema de amplasare a filamentului metalic în vecinătatea catodului.

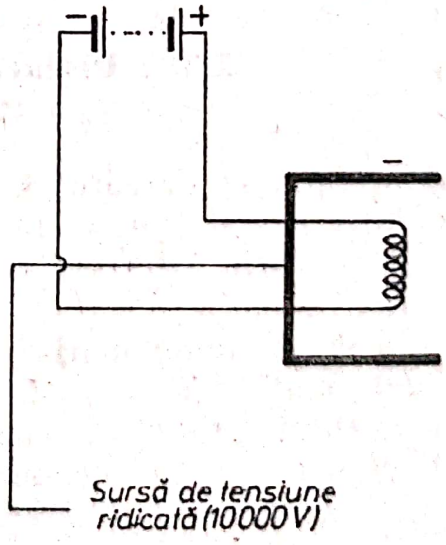


Fig. 2.8. Detalii de amplasare a filamentului emițător de electroni.

Scanned with OKEN Scanner

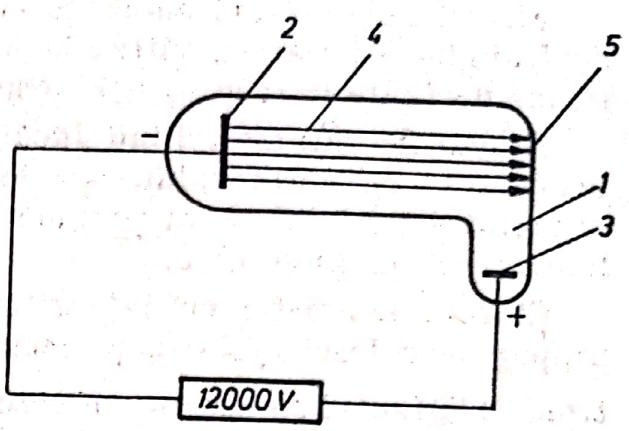


Fig. 2.9. Propagarea radiațiilor catodice într-un tub de forma L:
1 — tub de sticlă; *2* — catod; *3* — anod; *4* — radiații catodice; *5* — zona tubului fluorescent.

După cum s-a arătat, radiațiile catodice sînt fluxuri de electroni, care se propagă în linie dreaptă, perpendicular pe suprafața catodului, independent de poziția anodului; acest lucru se poate pune în evidență folosind un tub sub vid în formă de *L* (fig. 2.9), astfel încît cei doi electrozi să formeze un unghi între ei; creind condițiile necesare emisiei radiațiilor catodice, se observă că un ecran aflat pe peretele tubului perpendicular pe direcția normală la catod devine fluorescent; din cele arătate mai înainte reiese o altă proprietate a radiațiilor catodice, aceea de a nu fi vizibile, dar de a face fluorescent un ecran de sulfură de zinc sau hexaciano-platinat de bariu.

Radiațiile catodice, fiind fluxuri de electroni, nu se diferențiază în funcție de natura gazului din tub.

Fiind fluxuri de particule materiale în mod implicit au energie, energia și respectiv viteza lor sînt determinate de diferența de potențial aplicată electrozilor. Punînd în calea fluxului de radiații catodice o morișcă ușoară, se constată că aceasta se rotește mai încet pentru o diferență de potențial mai mică, viteza ei crescînd odată cu mărimea tensiunii aplicate electrozilor.

Radiațiile catodice sînt deviate în cîmpul electric și în cîmpul magnetic. Pe baza acestor proprietăți, J. J. Thomson a determinat *sarcina specifică a electrodului* folosind pentru experiențe dispozitivul din fig. 2.10.

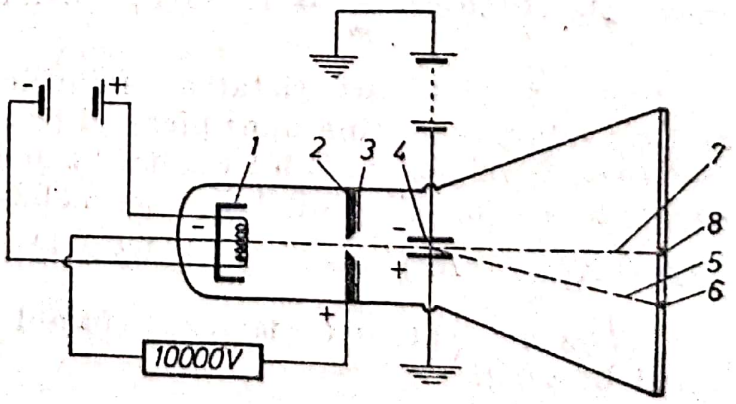


Fig. 2.10. Dispozitiv pentru determinarea sarcinii specifice a electronului:
1 — catod; *2* — anod perforat; *3* — sistem de fante; *4* — condensatori; *5* — propagarea razelor catodice; *6* — punct fluorescent pe ecran atunci cînd radiațiile catodice suferă influența cîmpului magnetic; *7* — direcție inițială de propagare a radiațiilor catodice; *8* — punct fluorescent.

Scanned with OKEN Scanner

Fluxul de electroni emişi de catodul *1*, avînd masa m şi sarcina e deplasîndu-se liniar cu viteza w, trecînd prin anodul perforat *2* şi sistemul de fante *3* se propagă printre plăcile unui condensator *4*.

Radiaţiile catodice, fiind încărcate negativ, vor fi atrase de placa pozitivă a condensatorului, care le deviază, astfel că la ieşirea din condensator fasciclului se va propaga după direcţia *5*, căzînd pe un ecran fluorescent în punctul *6*.

Cîmpul magnetic cu intensitatea H perpendicular pe direcţia de propagare a fasciculului acţionează în sens contrar asupra unui electron, obligîndu-l să descrie un cerc de rază r, la care forţa centrifugă $\frac{mw^2}{r}$ echilibrează forţa magnetică.

$$Hew = \frac{mw^2}{r} \tag{2.54}$$

din care

$$\frac{e}{m} = \frac{W}{Hr} \tag{2.55}$$

Corespunzător intensităţii cîmpului magnetic H şi razei r, există o intensitate E a cîmpului electric pentru care:

$$Hew = eE, \tag{2.56}$$

astfel că fasciculul de electroni nu mai este deviat propagîndu-se după direcţia iniţială 7, producînd fluorescenţa ecranului în punctul *8*.

Din relaţiile (2.54), (2.55), (2.56):

$$\frac{e}{m} = \frac{E}{H^2 r} \tag{2.57}$$

J. J. Thomson găseşte valoarea raportului dintre sarcina şi masa electronului $\frac{e}{m} = 1{,}759 \cdot 10^7$ u.e.m. C.G.S./g.

Pornind de la proprietatea radiaţiilor catodice de a ioniza aerul, putînd schimba sarcina unor picături fine de ulei sau mercur cu radiaţii de 10^{-4}—10^{-5} cm, F. Ehrenhaft şi R. A. Milliken (1909) determină sarcina electronului: $e = 4{,}802 \cdot 10^{-10}$ u.e.s. C.G.S. Cunoscînd raportul $\frac{e}{m}$, se poate calcula masa electronului $m = 9{,}10 \cdot 10^{-23}$ g.

Radiaţiile catodice deviază cîmpul electric şi cîmpul magnetic (acul busolei).

Scanned with OKEN Scanner

Electronii se mai pot obține prin încălzirea unor metale (efect termoionic), prin iradierea cu lumină de lungime de undă scurtă a unor metale (efect fotoelectronic), prin expulzarea din unele nuclee radioactive (radiații α), prin simplă frecare, prin mișcarea unui conductor în cîmp magnetic.

2.6.2. Obținerea fluxurilor de pozitroni (raze canal)

Goldstein (1886) utilizează un tub pentru obținerea radiațiilor catodice (fig. 2.11) în care catodul se află plasat la mijloc, fiind constituit dintr-un disc perforat *1*; la o presiune nu prea redusă se constată apariția unor radiații colorate *4* în partea opusă anodului *2*, care în cîmpul electric și magnetic au o comportare opusă aceleia a electronilor.

Razele canal se formează prin ciocnirea atomilor gazului din tub cu electronii care pornesc din catod, ceea ce provoacă ionizarea acestor atomi. Radiațiile catodice sînt formate din electroni pierduți de atomii gazului ionizat.

În cazul hidrogenului, ionul pozitiv format cu masa aproximativ egală cu cea a atomului generator este particula elementară proton, despre care s-a arătat că are sarcina egală în valoare absolută, dar de semn contrar sarcinii electronului.

2.6.3. Fenomene explicabile prin teoria corpusculară asupra naturii luminii

Deficiențele teoriei ondulatorii asupra naturii luminii apar, de obicei, în explicarea fenomenelor de emisie și absorbție a energiei luminoase, fenomene care nu admit noțiunea de continuitate în acest domeniu.

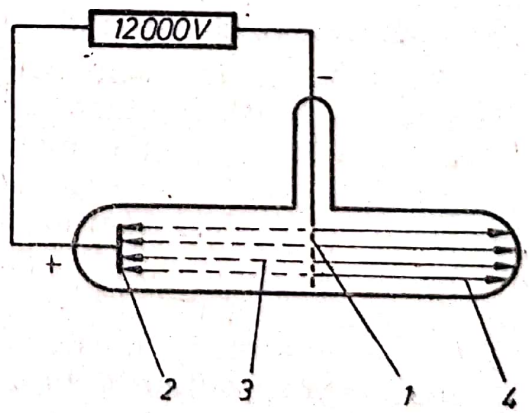


Fig. 2.11. Obținerea radiațiilor catodice:
1 — catod perforat; *2* — anod; *3* — radiații catodice; *4* — raze canal.

Pentru explicarea acestor aspecte a fost necesară admiterea faptului că energia luminoasă se emite şi se absoarbe sub formă discontinuă.

Newton emite teoria corpusculară asupra naturii luminii, bazată pe legile mecanicii clasice, conform căreia lumina este alcătuită din particule materiale care se propagă în direcţia razei luminoase cu viteze diferite în diferite medii transparente.

Deşi capabilă să explice legile reflexiei şi refracţiei, teoria lui Newton are multe deficienţe datorită imposibilităţii de aplicare a teoriilor mecanicii clasice la mişcarea fotonilor.

Spre deosebire de particula lui Newton, particulă cu masă de repaus supus legilor mecanicii clasice — fotonul şi mişcarea sa a necesitat construirea unei mecanici noi, a mecanicii cuantice, mecanica particulelor mici care se mişcă cu viteze foarte mari. Mecanica clasică apare ca un fenomen izolat al mecanicii cuantice.

Teoria corpusculară clasică asupra naturii luminii emisă de Newton este reluată într-o formă modernă sub numele de teoria cuantică a luminii, de către Max Planck.

Conform acestei teorii, radiaţiile electromagnetice deci şi radiaţiile luminoase se emit, se propagă şi se absorb în *porţii mici*, numite *cuante*, a căor energie este dată de produsul dintre frecvenţa radiaţiei şi o constantă h — numită constanta lui Planck, avînd valoarea $k = 6{,}624 \cdot 10^{-34}$ J.s.

$$E = h\nu.$$

Existenţa cuantei de energie luminoasă presupune existenţa particulei de lumină, a particulei de cîmp electromagnetic, cunoscută sub numele de foton avînd masa de repaus şi sarcina electrică egale cu zero.

Pornind de la premizele naturii corpuscular cuantice asupra luminii, se pot explica *fenomenul de emisie al radiaţiei termice* şi *efectul fotoelectric*.

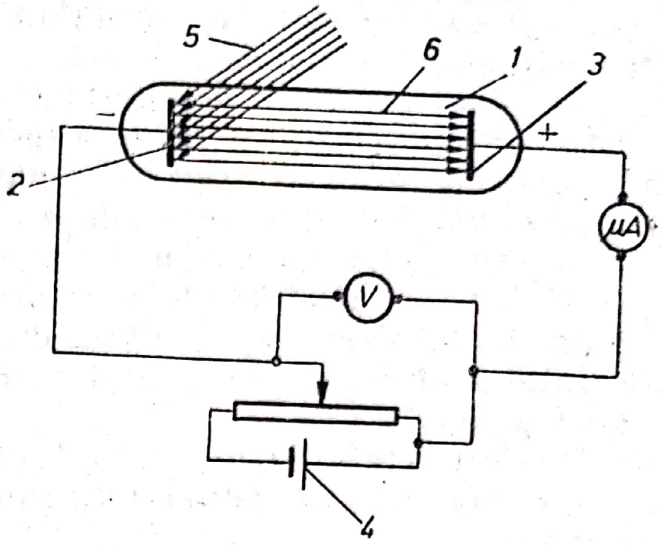
Efectul fotoelectric. H e r t z (1887) constată că sub acţiunea radiaţiilor luminoase asupra suprafeţelor corpurilor se produce o emisie de electroni fenomen purtînd numele de efect fotoelectric extern.

Dispozitivul experimental necesar punerii în evidenţă a acestui efect este constituit dintr-un tub de sticlă *1* aflat sub vid de 10^{-6} at în care se află două plăci metalice, una constituind catodul *2* şi cealaltă anodul *3*, legate într-un circuit cuprinzînd o sursă de curent *4*, un voltmetru şi un microampermetru (fig. 2.12).

Iradiind suprafaţa catodului cu un fascicul luminos monocromatic *5* în absenţa tensiunii dintre electrozi ($U = 0$), acul microampermetrului indică un curent I_0, ceea ce se explică prin faptul că electronii emişi de suprafaţa catodului *6* au o energie cinetică care le permite să ajungă

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 2.12. Dispozitiv pentru evidențierea efectului fotoelectric.



la anod, pentru a închide circuitul. Prin introducerea unei tensiuni între anod și catod U, măsurabilă cu ajutorul unui voltmetru, intensitatea curentului crește odată cu creșterea tensiunii pînă la o valoare maximă constantă, numită curent de saturație I_s.

Prin introducerea unei tensiuni inverse între anod și catod — *negativarea anodului*, se produce o frînare a emisiei electronice de către catod, acul miliampermetrului indicînd un curent a cărei valoare este inferioară față de I_0.

Mărind diferența de potențial *întîrzietor* se constată că pentru o anumită tensiune U_0, de sens contrar, aplicată anodului intensitatea curentului din circuit devine zero, deci nici un fotoelectron emis de catod nu mai ajunge la anod. *Tensiunea de sens contrar aplicată anodului, la care catodul nu mai poate emite nici un electron care să ajungă la suprafața anodului se numește tensiune de frînare* U_0.

Între această tensiune și viteza electronilor emiși există următoarea relație:

$$\frac{1}{2} mv^2 = eU_0, \qquad (2.58)$$

în care: m este masa electronului;
v — viteza electronului;
e — sarcina electronului;
U_0 — tensiunea de frînare.

O parte din energia primită de electroni de la radiațiile luminoase se consumă pentru desprinderea electronilor de pe suprafața metalului, iar restul se regăsește în energia cinetică a electronilor.

S-a arătat că prin introducerea în circuit a unei tensiuni de același sens cu curentul, intensitatea acestuia din urmă crește pînă la o valoare

Scanned with OKEN Scanner

maximă, care se menține constantă chiar în cazul în care se mărește în continuare tensiunea aplicată.

Se numește tensiune de saturație — U_s — tensiunea la care toți electronii emiși de catod prin acțiunea radiațiilor incidente în unitatea de timp sînt colectați în anod în aceeași unitate de timp.

Intensitatea maximă constantă a curentului obținut prin efect fotoelectric corespunzătoare aplicării tensiunii de saturație între catod și anod poartă numele de intensitate de saturație — I_s.

În fig. 2.13 este reprezentată diagrama care colectează intensitatea curentului obținut prin efect fotoelectric cu tensiunea aplicată între catod și anod.

Legile efectului fotoelectric. *Legea 1. Energia cinetică a fotoelectronilor nu depinde de mărimea fluxului luminos, ci de frecvența luminii incidente.*

Einstein (1905) emite ipoteza că proprietățile cuantice ale luminii se manifestă și în procesul de absorbție a acesteia de către substanță. Prin urmare, absorbția energiei furnizate de radiațiile luminoase electronilor metalului nu este un proces continuu, ci se produce în mod discontinuu, putînd fi considerat ca o ciocnire între cele două particule — fotonul și electronul, în care prima cedează celei de-a doua, energia sa. Electronul utilizează o parte din această energie pentru a fi smuls din metal. *Se numește energie de extracție (ieșire) — E_{ex} energia minimă necesară pentru ca electronii să părăsească metalul. Frecvența radiației luminoase corespunzătoare energiei de extracție a electronilor dintr-un metal poartă numele de frecvență prag — ν_0.*

Restul energiei captată de electron de la foton se regăsește sub formă de energie cinetică. Deci, conform principiului conservării energiei, se poate scrie relația :

$$E = E_{ex} + E_c, \tag{2.59}$$

în care : E este energia totală primită de electron de la foton ;
E_{ex} — energia de extracție a electronului ;
E_c — energia cinetică a electronului.

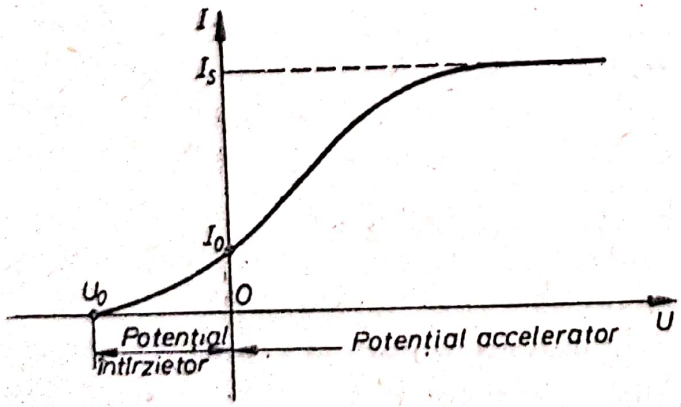


Fig. 2.13. Variația intensității curentului fotoelectric funcție de tensiunea aplicată între catod și anod.

Scanned with OKEN Scanner

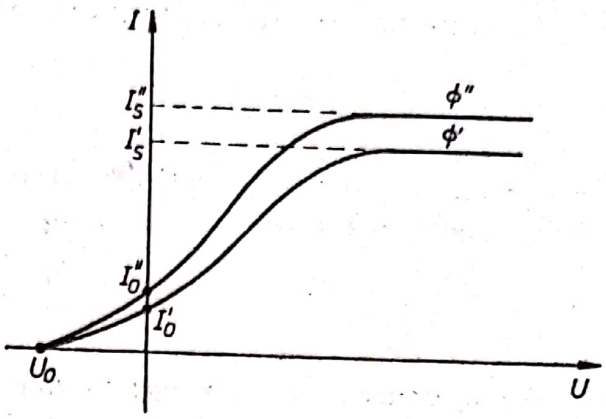


Fig. 2.14. Variația intensității de saturație în funcție de tensiunea aplicată pentru valori diferite ale intensității fluxului luminos incident.

Înlocuind:

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{mv^2}{2}. \qquad (2.60)$$

Relația (2.60) reprezentînd formula lui Einstein pentru efectul fotoelectric arată că pentru o substanță dată (ν_0 dat) energia cinetică a fotoelectronilor expulzați nu depinde de mărimea fluxului luminos, ci de frecvența radiației incidente.

Legea 2. Intensitatea curentului de saturație este direct proporțională cu fluxul luminos incident. Experimental se constată că pentru o valoare a intensității fluxului incident Φ' intensitatea de saturație are valoarea I_s'. Mărind intensitatea radiației la o valoare $\Phi''(\Phi'' > \Phi')$, intensitatea de saturație va lua o valoare $I_s'' < I_s'$ — reprezentată prin fig. 2.14.

Din formula lui Einstein pentru efectul fotoelectric se vede că *numărul de electroni emiși din metal în unitatea de timp este proporțional cu numărul de fotoni incidenți în unitatea de timp.*

Dar ținînd seama de proporționalitatea dintre intensitatea fluxului luminos și numărul de fotoni incidenți pe secundă și, în paralel, de cea dintre intensitatea curentului și numărul de electroni extrași pe secundă, apare evident că *intensitatea curentului de saturație este direct proporțională cu intensitatea fluxului luminos incident.* Această lege se poate explica și prin teoria ondulatorie deoarece este normal ca numărul de fotoelectroni emiși în unitatea de timp să fie proporțional cu intensitatea fluxului luminos.

Legea 3. Curentul de fotoelectroni apare numai dacă lungimea de undă a radiației incidente este mai mică decît o valoare λ_0 numită pragul roșu al efectului fotoelectric, corespunzătoare frecvenței prag sau, pentru frecvențe mai mici decît frecvența prag, efectul fotoelectric nu este posibil.

Pentru o substanță dată, energia cinetică a electronilor scade cînd frecvența cîmpului scade. După cum arată relația (2.60), pentru o frecvență a fotonilor egală cu frecvența prag a electronilor ($\nu = \nu_0$) energia cinetică devine nulă ($v = 0$).

Scanned with OKEN Scanner

Lungimea de undă corespunzătoare frecvenței prag

$$\lambda_0 = \frac{C}{\nu_0} \tag{2.61}$$

este tocmai „pragul roșu". Pentru o substanță a cărei energie de emisie a electronilor este E_{ex}, pragul roșu va fi:

$$\lambda_0 = \frac{h_c}{B_{ex}}. \tag{2.62}$$

Prin urmare, el reprezintă o caracteristică a fiecărui material.

Pentru sodiu, frecvența prag are valoarea $\nu_{0Na} = 6 \cdot 10^4$ Hz, corespunzătoare radiației albastre din spectrul vizibil. Pentru majoritatea metalelor însă, energiile de extracție fiind mai mici, frecvența prag se află în ultraviolet.

Efectul fotoelectric este practic instantaneu, emisia electronilor apărînd la mai puțin de 10^{-9} s după începerea iluminării.

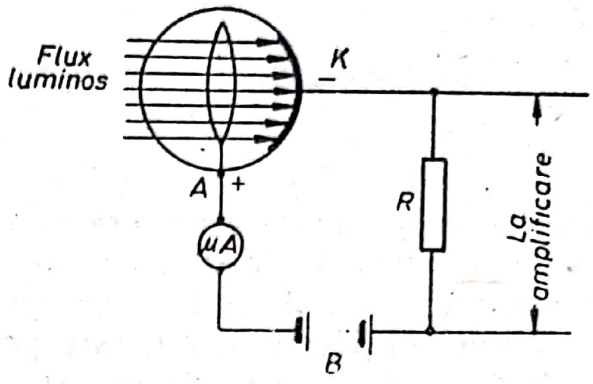
Teoria cuantică arată că transferul de energie foton-electron se produce în clipa ciocnirii lor, deci la un moment definit, după care, dacă energia primită este mai mare decît energia de extracție a sa, electronul este expulzat.

Efectul fotoelectric nu poate fi explicat prin teoria ondulatorie a luminii deoarece, conform acesteia, propagarea continuă a undelor ar fi însoțită de propagarea continuă a energiei luminoase și prin urmare, electronul ar putea primi de la lumină orice cantitate de energie, captarea ei producîndu-se tot continuu. Cu cît intensitatea luminoasă este mai mare, cu atît ar fi normal, conform acestei teorii, să crească și energia electronului, ceea ce nu se constată experimental. Este inexplicabilă legătura dintre frecvența undelor și energia primită. În concepția ondulatorie frontul de undă ar ceda numai o mică parte din energia sa în unitatea de timp, apărînd un interval apreciabil de timp între incidență și emisie, necesar acumulării energiei utilizate de către electron pentru ieșirea lui din metal. De exemplu, pentru o lungime de undă $\lambda = 4\,000$ Å și o densitate a fluxului de 10^{-9} J/m^2·s calculele teoriei ondulatorii prevăd un interval de timp de aproximativ 50 min. între momentul inițial al acțiunii radiației luminoase și momentul emiterii fluxului de electroni, rezultat ce este infirmat în mod categoric de practică.

Aplicațiile efectului fotoelectric. Celula fotoelectrică cu vid. *Celula fotoelectrică* (fig. 2.15) este alcătuită dintr-un balon de sticlă vidat la 10^{-6} at, acoperit pe o porțiune cu un strat metalic constituind fotocatodul —*K*. Natura stratului metalic se alege în funcție de domeniul spectral la care trebuie să fie sensibilă celula. De obicei se utilizează straturi de sodiu, potasiu, cesiu, argint, antimoniu-cesiu.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 2.15. Celulă fotoelectrică.



Anodul A este constituit dintr-un inel metalic (în majoritatea cazurilor), o plasă de sîrmă sau o mică sferă metalică, aşezat la o mică distanţă de catod. Electrozii sînt legaţi cu ajutorul a două fire metalice care trec prin peretele sticlei în circuitul format dintr-un microampermetru — μA ce indică intensitatea curentului, cînd celula este iluminată, o baterie B — asigurînd tensiunea de saturaţie între electrozi (curent continuu de mică tensiune) şi un receptor R (rezistenţă de sarcină de valoare mare) care culege curentul fotoelectric şi se leagă la sistemul de amplificare.

Funcţionarea celulei fotoelectrice se bazează pe efectul fotoelectric exterior; fotonii de energie $h\nu$ căzînd pe catod expulzează electroni, dirijaţi către anod de cîmpul electric accelerator creat de bateria B, dînd naştere unui curent electric ce trece prin receptorul R şi amplificat în continuare. Intensitatea de saturaţie este de obicei de circa 50 microamperi pe lumen (μA/lm).

Celula fotoelectrică cu gaz. Diferă de celula fotoelectrică cu vid prin faptul că este umplută cu un gaz inert la presiuni mai mici decît cea atmosferică, schema menţinîndu-se însă aceeaşi. Electronii emişi de catod sub acţiunea radiaţiei luminoase sînt accelerați în cîmpul electric datorit diferenţei de potenţial introdus de bateria B, pînă la energia cinetică necesară ionizării atomilor gazului prin ciocniri.

În ionizarea prin ciocniri cu electroni accelerați se poate calcula numărul de perechi electron-ion apărute, în funcţie de distanţa parcursă în lungul liniilor cîmpului electric. În punctul $x = 0$ aflat între electrozi, concentraţia de fotoelectroni are valoarea n_0, conform fig. 2.16.

Prin accelerare în cîmpul electric dintre electrozi, electronii se îndreaptă către anod suferind ciocniri cu atomii sau moleculele gazului,

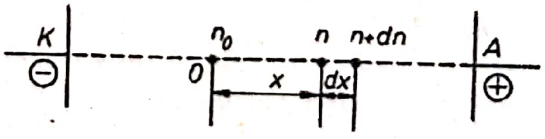


Fig. 2.16. Variaţia numărului total de electroni în celula fotoelectrică cu gaz.

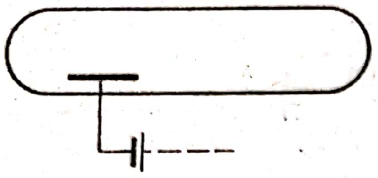


Fig. 2.17. Fotomultiplicator.

producînd ionizarea acestora. La distanța x, concentrația de electroni este n, iar la $x + dx$ apar un număr de electroni secundari generați prin ciocniri în spațiul dx egal cu dn.

Numărul acestora, dn, este proporțional cu numărul de electroni n ce intră și cu spațiul dx în care are loc ionizarea.

$$dn = C_T\, n\, dx. \tag{2.63}$$

Prin integrare se găsește numărul total de electroni la distanța x față de origine

$$\int_{n_0}^{n} \frac{dn}{n} = \int_{0}^{x} C_T dx = \ln \frac{n}{n_0} = C_T x$$

din care

$$n = n_0 e^{C_T x} \tag{2.64}$$

în care C_T este constanta lui Townsend.

Relația (2.64) indică pentru $x = 0$, o valoare $n = n_0$, iar pentru $x \to \infty$, $n \to \infty$, corespunzătoare unei ionizări în avalanșă.

Ionii pozitivi și atomii generați se îndreaptă către electrozii de semn opus contribuind la creșterea curentului, astfel încît prin intermediul acestor celule se obțin curenți de saturație de zeci de ori mai mari decît cei obținuți în celulele fotoelectrice cu vid.

Fotoamplificatorul. Avînd în vedere că în cazul celulelor fotoelectrice curentul ce trece prin rezistența de sarcină R este foarte mic, dispozitivul avînd o sensibilitate redusă, s-a imaginat un aparat care permite mărirea acestui curent — *fotoamplificatorul.* Catodul iluminat trimite un flux de electroni pe niște electrozi speciali plasați în același tub—numiți *dinode (D)* (fig. 2.17) care sub acțiunea electronilor inițiali formează *centre de emisie secundară* multiplicînd semnalul inițial.

Cu ajutorul unor astfel de aparate este posibilă multiplicarea semnalului inițial.

Scanned with OKEN Scanner

3. ATOMUL ŞI STRUCTURA SA

3.1. MODELE CLASICE ALE ATOMULUI

Progresele fizicii din ultimele decenii ale secolului al XIX-lea, prin intermediul cărora a fost pusă în evidenţă existenţa unor particule purtătoare de sarcini electrice în însăşi constituţia substanţei, au infirmat modelul atomului indivizibil al lui Democrit şi Leucip.

Studiile referitoare la natura şi proprietăţile luminii, cum şi realizarea emisiei radiaţiilor X au arătat că aranjarea atomilor în constituţia materiei nu este întîmplătoare, fiind guvernată de anumite legi. Descoperirea efectului fotoelectric a readus în actualitate existenţa acelor porţiuni discrete de energie introduse de Planck sub numele de *cuante* pentru a explica, „catastrofa" în infraroşu.

Evidenţierea radioactivităţii uraniului (H. Becquerel — 1906) radioactivitatea datorită dezintegrării atomilor (E. Rutherford şi F. Soddy — 1903) a constituit primul indiciu sigur asupra existenţei unei structuri intime a atomilor.

Toate aceste descoperiri de la sfîrşitul secolului al XIX-lea şi începutul secolului al XX-lea au ridicat o serie de probleme ce nu mai puteau fi rezolvate prin intermediul vechilor doctrine privind natura atomilor, fie chiar şi aceea a *bulgărelui de foc*, prin care Berzelius a reluat vechea imagine a flogistonului. În acest context se face din ce în ce mai mult simţită necesitatea găsirii unor modele atomice care să permită explicarea faptelor noi constatate.

J. J. Thomson (1904) elaborează în acest sens primul model, aşa numitul *model static al atomului*, conform căruia acesta ar fi format dintr-o sferă încărcată uniform cu electricitate pozitivă înconjurînd electronii aflaţi în interiorul ei, electroni ce pot fi eliberaţi prin iradiere.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul sarcinilor pozitive fiind egal cu cel al sarcinilor negative, atomul ar fi neutru din punct de vedere electric. Acest model nu a putut fi adoptat datorită incoerenței pe care o prezintă în sensul imposibilității de a explica coexistența sarcinilor pozitive și negative fără a se produce fenomenul de respingere, pe de o parte, și fenomenul de emisie a radiațiilor luminoase, pe de altă parte.

J. Perrin (1901), P. Lenard (1903) și H. Nagooko (1904) propun *un model dinamic* conform căruia sarcinile pozitive sînt concentrate într-un nucleu înconjurat de particule negative. Teoria electromagnetică clasică prevede că o particulă electrică în mișcare trebuie să emită radiații, ceea ce ar implica scăderea în timp a energiei electronilor pînă în momentul în care ar cădea pe nucleu.

Pornind de la ideea că, în principiu, există numai două posibilități de distribuție a sarcinilor în interiorul atomului—grupate în locuri diferite spațial sau într-o regiune restrînsă — Rutherford (1910) imaginează o experiență care să conducă la elucidarea acestei probleme : bombardînd foițe metalice cu un fascicul paralel de particule α, constată că majoritatea particulelor trec nedeviate, un număr mic este deviat cu cîteva grade, iar foarte puține sînt deviate cu aproape 180°. În cazul în care particulele componente ale nucleului s-ar găsi într-o regiune spațială restrînsă, cîmpul electric creat de ele ar fi extrem de slab, făcînd imposibilă interacțiunea cu particulele α și deci devierea acestora. Prin urmare, se ajunge la o primă concluzie prin care se admite că în atom particulele elementare componente sînt grupate spațial, eliminîndu-se definitiv modelul static al lui Thomson. Deoarece majoritatea particulelor α trec nedeviate, înseamnă că volumele nucleelor și electronilor trebuie să fie extrem de mici în raport cu volumul atomului. Electronii, avînd masă mică, prin interacțiuni cu particulele incidente, produc deviații mici ale acestora din urmă.

Deviațiile mari se pot explica admițînd că sarcinile pozitive sînt legate de mase mult mai mari decît ale electronilor sau particulei α și că sarcinile pozitive sînt concentrate într-un spațiu cu diametrul de circa 10^{-12} cm. Pe baza acestor date, Rutherford imaginează așa-numitul *model planetar al atomului*, conform căruia întreaga masă este concentrată într-un nucleu încărcat pozitiv, în jurul căruia gravitează electronii pe orbite circulare sau eliptice, raza atomului fiind de 10^{-8} cm, deci de circa 10 000 de ori mai mare decît raza nucleului, ceea ce arată că materia este puțin densă. În cazul în care ea ar fi formată numai din nuclee, ar avea densitatea de 10^{12} g/cm^3 (forme ale materiei de acest fel nefiind cunoscute pe pămînt, dar existînd în univers).

Prin rotația electronilor în jurul nucleului se produc niște curenți electrici închiși, ceea ce ar echivala cu existența unor magneți permanenți, explicîndu-se astfel comportarea magnetică a materiei. Fenomenele de

Scanned with OKEN Scanner

refracție sau absorbție a luminii radiante, în condițiile existenței cîmpurilor electrice ale atomilor, generează proprietățile optice ale acestora din urmă. Prin acceptare de electroni atomii formează *anioni*, iar prin cedarea — *cationi*, fenomene pe care se bazează proprietățile chimice ale substanței. Prin urmare, proprietățile magnetice, optice și chimice ale unui atom sînt determinate de învelișul său electronic.

Din studiul spectrului de emisie al hidrogenului se constată că este format din anumite linii corespunzînd unor lungimi de undă ale radiației bine definite grupate în serii spectrale.

Deoarece modelul lui Rutherford este în imposibilitate de a explica aceste spectre, cum și mecanismul emisiei și absorbției pe de o parte, și păstrează carența modelelor anterioare în ceea ce privește instabilitatea din punctul de vedere al teoriei electromagnetice, apare imposibilitatea adoptării lui, fiind necesară elaborarea unui model care să elimine aceste deficiențe.

3.2. ÎNVELIȘUL ELECTRONIC AL ATOMULUI

3.2.1. Modelul atomic al lui Bohr

N. Bohr (1913), pornind de la legile mecanicii clasice pe care le completează cu noțiunile introduse de mecanica cuantică, formulează următoarele postulate:

1. *Electronii se mișcă în atomi pe orbite bine determinate, staționare, al căror nivel energetic nu poate varia continuu, ci numai discontinuu, cuantificat, fiind multiplu întreg de* $h/2\pi$ (h — constanta lui Planck). Mișcarea electronilor pe astfel de orbite se face fără emisie și fără absorbție de energie.

2. *Trecerea unui electron de pe o orbită staționară pe alta se face cu emisie sau absorbție de energie, energia cuantei emise sau absorbite fiind egală cu diferența energiilor celor două niveluri între care a avut loc trecerea electronului.*

Pe baza postulatelor sale, Bohr analizează *condiția de stabilitate* pentru atomul cel mai simplu — acela de hidrogen — format dintr-un nucleu cu o sarcină electrică pozitivă egală cu e — numit proton — în jurul căreia gravitează un electron (fig. 3.1). Prin mișcarea circulară a electronului sînt create două forțe: *forța de atracție coulombiană* (Ch. A. Coulomb — 1875) — $\vec{F}_c$ *între nucleu și electron*:

$$\vec{F}_c = \frac{e \cdot e}{r^2}, \qquad (3.1)$$

Scanned with OKEN Scanner

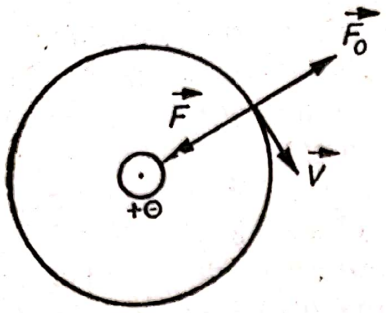


Fig. 3.1. Atomul de hidrogen.

care este echilibrată de *forța centrifugă a electronului* — $\vec{F}'_c$:

$$\vec{F}'_{c'} = \frac{mv^2}{r}, \tag{3.2}$$

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}. \tag{3.3}$$

Pentru precizarea valorilor energiei atomului în stările staționare, Bohr utilizează teoria cuantelor și consideră că în realitate nu $h\nu$ este constant, ci raportul $\varepsilon/\nu = h$ este o constantă. Altfel spus, emisia și absorbția de energie sînt condiționate de existența unui raport constant între cea mai mică energie emisă sau absorbită și frecvența ei. Procedînd în mod analog pentru atom după Bohr, vom avea :

$$\frac{E}{\nu} = nh \tag{3.4}$$

unde E este energia stării staționare. Nefiind vorba de o stare în care se emite sau se absoarbe energie, frecvența nu are o semnificație clară. Pentru a elimina acest neajuns, Bohr caută să modifice forma expresiei (3.4) pentru a găsi o condiție de cuantificare care să se lege de mărimi cunoscute. Se observă că raportul $\frac{E}{\nu}$ are dimensiunea energiei $\times$ timp.

$$\left[\frac{E}{\nu}\right] = [E \times T]$$

Deoarece energia are aceleași dimensiuni ca și lucrul mecanic definit de produsul dintre forță și deplasare :

$$\left[\frac{E}{\nu}\right] = [F \times s \times T],$$

iar legea lui Newton arată că produsul forța $\times$ timp reprezintă impulsul p, rezultă :

$$\left[\frac{E}{\nu}\right] = [p \times s].$$

adică raportul energie frecvență corespunde produsului dintre impuls și spațiul parcurs în timp de o perioadă.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

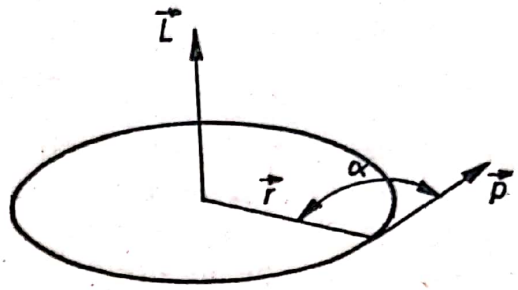


Fig. 3.2. Momentul cinetic al electronului

Momentul cinetic, moment al cantității de mișcare al electronului care se rotește pe orbită de rază r este produsul vectorial dintre vectorul de poziție și vectorul impuls (v. fig. 3.2).

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

perpendicular pe planul format de cei doi vectori, sensul său fiind dat de sensul de înaintare al unui burghiu rotit de la vectorul de înmulțit la vectorul înmulțitor.

Considerîndu-se orbita electronului de formă circulară, mărimea vectorului moment al cantității de mișcare va fi:

$$|\vec{L}| = |\vec{r}|\,|\vec{p}| \sin \alpha$$

sau

$$L = rp.$$

Spațiul parcurs de electron într-o rotație completă fiind $2\pi r$, condiția de cuantificare a momentului cantității de mișcare aplicat de Bohr la atom va fi:

$$L = mv(2\pi r) = nh$$

sau

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \tag{3.5}$$

Corelînd relațiile (3.3) și (3.5) se obține valoarea razelor permise:

$$r_n = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 me^4} \tag{3.6}$$

în care înlocuind pe n cu diverse valori pozitive întregi 1, 2, 3 ... ∞ rezultă valorile razelor ca fiind:

$$\begin{aligned} r_1 &= 0{,}526 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ r_2 &= 2{,}12 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ r_3 &= 4{,}77 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ r_\infty &= 0 \end{aligned} \tag{3.7}$$

aflate în raportul

$$r_1 : r_2 : r_3 = 1 : 4 : 9 = 1^2 : 2^2 : 3^2 \qquad (3.8)$$

Valoarea razei atomului de hidrogen calculat pe baza teoriei cinetice fiind de ordinul angstromului, relațiile (3.7) reprezintă o primă confirmare a teoriei lui Bohr.

Conform celui de al doilea postulat al lui Bohr, prin trecerea electronului de pe o orbită ce corespunde unei stări de energie mai mică—E_1, definită de valoarea $n = 1$ pe o orbită de energie mai mare — L_2 — corespunzătoare lui $n = 2$ din formula (6) are loc un proces de absorbție; fenomenul invers de trecere a electronului de pe o orbită de energie superioară pe una de energie inferioară celei dintîi generează procesul de emisie. În cazul ambelor procese este valabilă relația :

$$E_2 - E_1 = h\nu. \qquad (3.9)$$

Energia totală a electronului aflat pe o orbită staționară este suma energiei sale cinetice — E_{cin} și potențiale — E_p, avînd valorile :

$$E_{cin} = \frac{mv^2}{2} \quad E_p = -\frac{e^2}{r} \qquad (3.10)$$

Din relația (3.3) rezultă relația :

$$\frac{1}{2}\frac{e^2}{r} = \frac{mv^2}{2} \qquad (3.11)$$

echivalentă cu :

$$E_{cin} = -\frac{1}{2} E_p. \qquad (3.12)$$

Prin urmare :

$$E_{tot} = E_{cin} + E_p = \frac{1}{2} E_p,$$

sau

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{r}. \qquad (3.13)$$

Introducînd valoarea razei orbitei permise din relația (3.6) în relația (3.13) se obține valoarea energiei orbitei n :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2} \qquad (3.14)$$

Prin urmare, atomul de hidrogen posedă un număr infinit de stări staționare, determinate de numărul n, numit *număr cuantic principal*,

ce poate lua toate valorile șirului numerelor naturale întregi și pozitive : ($n = 1, 2, 3, 4, \ldots$). Stările de energie ale atomului de hidrogen corespund stărilor de energie ale electronului, ceea ce nu se mai întîmplă la atomii cu mai mulți electroni. Stările de energie posibile pentru electronul legat de nucleu sînt cele pentru care $r < r_\infty$. Înlocuind valorile lui n în formula (3.14) se obțin valorile energiilor stărilor staționare ale atomului :

$$\begin{aligned} E_1 &= -13{,}6 \text{ eV} \\ E_2 &= -3{,}4 \text{ eV} \\ E_3 &= -1{,}51 \text{ eV} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ E_\infty &= 0 \end{aligned} \tag{3.15}$$

În consecință, toate stările cu $E < 0$ reprezintă stări legate ale electronului, adică stări în care electronul aparține atomului și nu se poate mișca liber. Stările cu energie $E \geqslant 0$, reprezintă stări de energie pentru electron nelegat de nucleu, deci liber. Toate stările electronice care au $E < 0$ corespund electronului legat de un centru de forțe și sînt cuantificate. Pentru ca electronul să treacă dintr-o stare cu $E < 0$ într-o stare cu $E > 0$, trebuie să primească energie din exterior, procesul corespunzător acestui fenomen numindu-se *ionizare*. Energia minimă de ionizare are valoarea :

$$E_r = E_\infty - E_n = -E_n. \tag{3.16}$$

În acest caz, atomul devine ion pozitiv. Dintre toate stările energetice posibile pentru electroni, starea cea mai convenabilă energetic și deci de maximă stabilitate va fi starea de energie minimă E_1, numită energie fundamentală (stare fundamentală) corespunzătoare valorii $n = 1$. Toate celelalte stări energetice cu $E_n < 0$ sînt *stări excitate* și se pot obține prin acceptarea unei cantități de energie bine determinate din exterior, numită *energie de excitare*.

Conform relației (3.9), cînd atomul trece de la starea staționară corespunzătoare numărului cuantic n_2 în starea staționară corespunzătoare numărului cuantic n_1 ($n_2 > n_1$) se emite o cuantă. Deci :

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{3.17}$$

Avînd în vedere definiția numărului de undă $\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{P}{C}$ se obține

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{3.18}$$

Primul termen din relația (3.18) se numește termenul constant al seriei, iar al doilea termen, curent.

Din studiul spectrului hidrogenului supus descărcărilor electrice într-un tub Geissler se constată că acesta este format din linii grupate în *serii spectrale*.

Pentru liniile seriei hidrogenului, care apar în vizibil, studiate pentru prima oară în spectrul soarelui, Balmer (1885) găsește în mod empiric o relație cu ajutorul căreia se poate calcula numărul de undă al liniilor:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (3.19)$$

R este cunoscută sub numele de *constanta lui Rydberg* având valoarea spectroscopică $R = 109\cdot677{,}76\ \text{cm}^{-1}$, iar n este un număr întreg mai mare decît 2.

În tabelul 3.1 se prezintă comparativ valorile calculate cu ajutorul formulei (3.19) cu cele determinate experimental pentru seria Balmer a hidrogenului. Se observă că aceasta se termină spre lungimi de undă scurte cu linii din ce în ce mai apropiate, astfel încît la o numită lungime de undă trec în spectru continuu.

Tabelul 3.1

Comaparație între valorile calculate și determinate experimental ale seriei spectrale Balmer a hidrogenului

Linia	n	λ calculat Å	λ observat Å
H_α	3	6 562,79	6 562,80
H_β	4	4 861,33	4 861,38
H_γ	5	4 340,47	4 340,51
H_δ	6	4 101,74	4 101,78
H_ε	7	3 970,06	3 970,11
H_ξ	8	3 889,00	3 889,09
H_η	9	3 835,38	3 835,43

Prin introducerea principiului de combinație Rydberg-Ritz, W. Ritz (1908) obține relația generală prin care se poate calcula numărul de undă ν' al unei linii spectrale:

$$\nu = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} = T_2 - T_1;\ n_2 > n_1 \qquad (3.20)$$

Prin urmare, numărul de undă al unei linii spectrale este determinat de diferența a doi termeni spectrali, T_2 reprezentînd termenul constant al seriei respective, iar T_1 — termenul curent. Valabilitatea relației

Scanned with OKEN Scanner

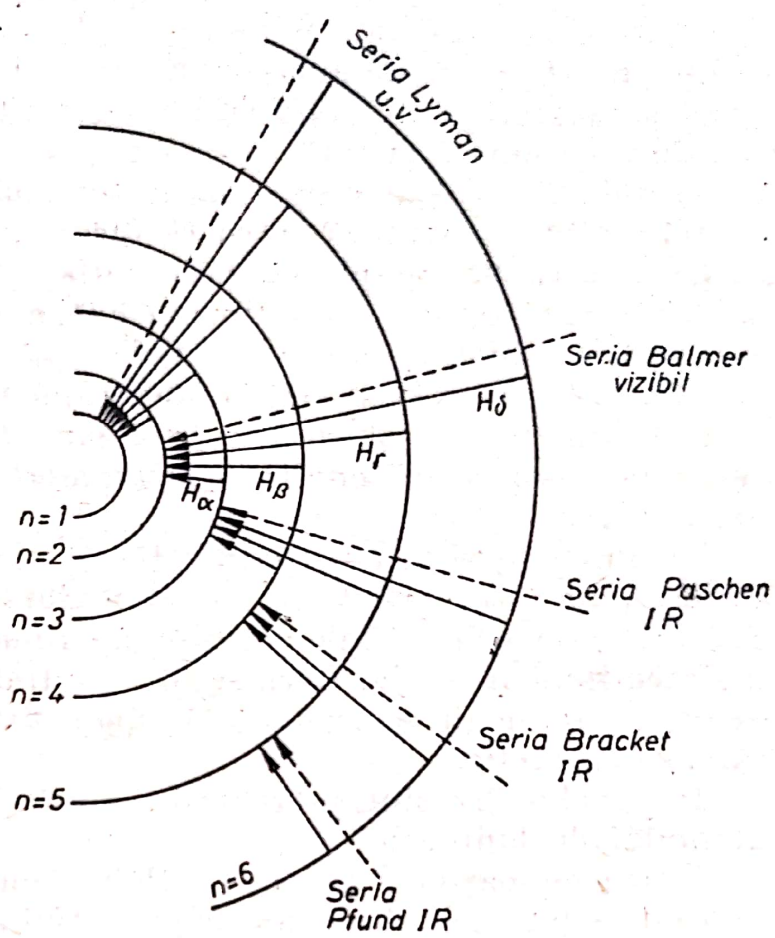


Fig. 3.3. Serii spectrale ale atomului de hidrogen.

(3.20) a fost demonstrată prin descoperirea celorlalte serii spectrale ale căror valori experimentale sînt în concordanță cu cele calculate teoretic. Astfel: F. Paschen (1908) obține în infraroșu seria al cărui termen spectral este determinat de valoarea $n_1 = 3$, T. Lyman (1906 — 1916) descoperă în ultraviolet existența liniilor caracteristice seriei pentru care $n_1 = 1$. Cercetările în infraroșu efectuate de F. S. Brackett (1922) pun în evidență seria caracterizată de valoare $n_1 = 4$, iar cele ale lui A. H. Pfund (1924) reliefează existența seriei al cărui termen spectral constant este determinat de $n_1 = 5$. Ca și în cazul seriei Balmer, limitele acestor serii se calculează introducînd pentru termenul curent valoarea $n_2 = \infty$ (fig. 3.3).

Prin urmare, relația (3.18) identică cu relația (3.20) demonstrează valabilitatea premizelor postulate de Bohr, permițînd justificarea din punct de vedere fizico-matematic a introducerii constantei lui Rydberg, constantă ce are forma:

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}.$$

Teoria lui Bohr explică principiul de combinație al lui Rydberg-Ritz, care constă în faptul că frecvența unei linii poate fi diferența a doi termeni spectrali.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd un electron al atomului de hidrogen trece de pe orbitele exterioare pe orbita cu număr cuantic $n_1 = 1$, se a emite seria Lyman; cînd un electron al atomului de hidrogen trece de pe orbitele exterioare pe orbita cu număr cuantic $n_1 = 2$ se emite seria Balmer.

Introducînd valoarea $n_2 = \infty$ în termenii curenți ai seriilor se obțin limitele seriilor respective, ceea ce din punct de vedere fizic înseamnă a considera că electronul vine de la infinit din stare de repaus. În acest caz, electronul nefiind sub influența nucleului, posedă o energie cinetică ce se adaugă radiației care corespunde limitei seriei, deci energia necuantificată, ceea ce explică emisia spectrului continuu după limita seriei.

Prin urmare, *se numește serie spectrală totalitatea liniilor spectrale obținute prin tranziția electronului de pe un nivel energetic oarecare pe un nivel energetic K.*

Numerele n_1 și n_2 au semnificația de numere cuantice principale ale stării inițiale, respectiv finale ale atomului emițător. Starea inițială este obligatoriu una din stările excitate ale atomului, starea finală putînd fi și starea fundamentală. Deci, seriile spectrale corespund diverselor stări finale, iar termenii diverselor serii, unor niveluri excitate succesiv, crescătoare energetic.

În tabelul 3.2 sînt prezentate caracteristicile liniilor spectrale ale atomului de hidrogen.

Prin recunoașterea teoriei lui Bohr, conform căreia emisia radiației se produce prin salt electronic de pe o orbită pe alta, este definitiv dovedită inaplicabilitatea fizicii clasice în domeniul microcosmosului. Dacă între acele orbite între care se face tranziția, electronul ar parcurge o traiectorie spirală, (în conformitate cu concluziile fizicii clasice), atunci emisia radioactivă ar corespunde unei benzi continue, nu unei linii spectrale de frecvență definită așa cum s-a constatat experimental. Prin urmare este vorba de o tranziție bruscă, fără faze intermediare.

Teoria lui Bohr poate fi extinsă la atomii care posedă un singur electron optic, așa-numiții *atomi hidrogenoizi* He^+, Li^{2+}, Be^{3+}, B^{4+}, pentru care este necesar să se efectueze corecția legată de sarcina nucleului respectiv, introducîndu-se în calcul valoarea Ze a sarcinii nucleului.

În conformitate cu legile dinamicii, în cazul mișcării unei particule pe o orbită circulară în jurul altei particule de masă finită, particula centrală, în cazul de față nucleul de masă M, va efectua o mișcare de rotație în jurul centrului de greutate comun, ceea ce implică introducerea în calcul în locul valorii m a masei electronului, a masei reduse a acestuia $\frac{mM}{m+M}$.

Rezultatul final al acestui calcul duce la relația:

$$\nu' = \frac{M}{m+M} RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (3.21)$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3.2

Caracteristicile liniilor spectrale ale atomului de hidrogen

Tranziția $n_2 \rightarrow n_1$	$E_2 - E_1$ eV	ν s^{-1}	λ Å
Seria Lyman			
$2 \rightarrow 1$	10,20	$2,47 \cdot 10_1^5$	1 215,68
$3 \rightarrow 1$	12,09	$2,92 \cdot 10^{15}$	1 025,73
$4 \rightarrow 1$	12,75	$3,39 \cdot 10^{15}$	972,54
Seria Balmer			
$3 \rightarrow 2\text{-H}_\alpha$	1,89	$4,56 \cdot 10^{14}$	6 562,79
$4 \rightarrow 2\text{-H}_\beta$	2,55	$6,15 \cdot 10^{14}$	4 861,33
$5 \rightarrow 2\text{-H}_\gamma$	2,86	$6,92 \cdot 10^{14}$	4 340,46
$6 \rightarrow 2\text{-H}_\delta$	3,03	$7,54 \cdot 10^{14}$	4 101,74
$7 \rightarrow 2\text{-H}_\varepsilon$	3,12	$7,57 \cdot 10^{14}$	3 970,07
Seria Pashen			
$4 \rightarrow 3$	0,66	$1,60 \cdot 10^{14}$	18 751,1
$5 \rightarrow 3$	0,97	$2,34 \cdot 10^{14}$	12 818,1
$6 \rightarrow 3$	1,14	$2,74 \cdot 10^{14}$	10 938,1
$7 \rightarrow 3$	1,23	$2,98 \cdot 10^{14}$	10 049,4
$8 \rightarrow 3$	1,20	$3,14 \cdot 10^{14}$	9 546,0
Seria Brackett			
$5 \rightarrow 4$	0,31	$7,40 \cdot 10^{13}$	40 510,4
$6 \rightarrow 4$	0,18	$1,14 \cdot 10^{14}$	26 251,6

Studiind spectrul atomului de hidrogen cu un spectrograf cu mare putere de rezoluție se observă că liniile seriilor sînt formate din mai multe linii, ceea ce presupune existența unor niveluri energetice foarte apropiate, altele decît cele definite prin numărul cuantic principal n. Prin urmare, deși teoria lui Bohr permite diferențierea unor serii spectrale, structura ultrafină a spectrelor arată că ar putea exista și alți factori care să delimiteze mai multe niveluri energetice, chiar în cazul în care acestea sînt caracterizate de același număr cuantic principal.

Pe de altă parte, teoria lui Bohr este incapabilă să explice scindarea liniilor spectrale emise de un atom într-un cîmp magnetic, efect descoperit de Zeeman (1889), cum și fenomenele ondulatorii legate de electroni.

Atomul lui Bohr nu a putut fi dezvoltat pentru alți atomi și nu a permis calculul spectrelor atomului de heliu și nici a moleculei de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Spectrele atomilor mai grei conțin un număr mai mare de linii, cele mai simple fiind cele ale metalelor alcaline, iar cele mai complicate — ale gazelor rare. Spectrele „optice" ale elementelor se produc prin excitarea unui electron de valență pe un nivel posibil de energie al atomului și emisia unei cuante de aceeași frecvență ca și cea absorbită.

În cazul acestor elemente numărul de undă este dat de formule complicate în care, în locul numerelor cuantice întregi din spectrul hidrogenului, apar numere cuantice fracționate, numite *numere cuantice efective*.

Din cele arătate mai înainte reiese necesitatea perfecționării modelului lui Bohr, pe baza elaborării unei teorii care să permită o reflectare unitară a fenomenelor din lumea microcosmosului.

3.2.2. Modelul atomic Bohr-Sommerfeld

A. Sommerfeld (1915) caută să realizeze un nou model atomic prin generalizarea modelului lui Bohr pe baze cuantice, considerînd că mișcarea electronului în jurul nucleului are loc pe *orbite eliptice*. În acest caz variază atît poziția electronului pe orbită exprimată prin coordonata unghiulară — φ (fig. 3.4), cît și distanța r electron-nucleu.

Conform legilor mecanicii, în cazul mișcării pe o elipsă, mișcarea are două grade de libertate, iar centrul de forțe, respectiv nucleul, se găsește în unul din fiecare.

În dezvoltarea modelului său, Sommerfeld consideră că la cuantificarea sistemelor cu mai multe grade de libertate vor apare un număr corespunzător de numere cuantice, deci, în cazul mișcării eliptice a electronului, vor trebui introduse două numere cuantice. Momentul cantității de mișcare a electronului pe o orbită eliptică (momentul cinetic) se poate descompune în două componente, una după raza vectoare, iar cealaltă perpendiculară pe prima.

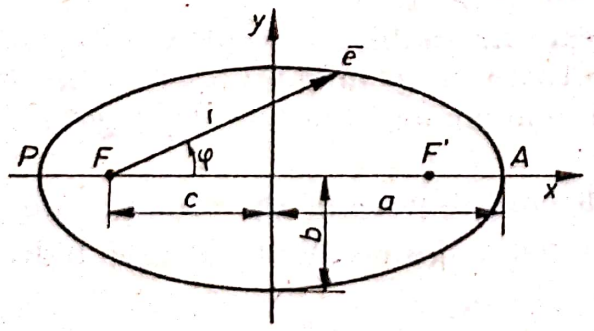


Fig. 3.4. Orbita eliptică de mișcare a electronului :
A — afeliu ; *B* — periheliu.

Scanned with OKEN Scanner

Condiția de cuantificare pentru momentul cinetic orbital $\vec{p} = m\vec{v}\,\vec{r}$ (vector perpendicular pe planul oribtei) este :

$$\int_0^{2\pi} p\varphi \, d\varphi = n_\varphi h, \tag{3.22}$$

în care n_φ este *numărul cuantic azimutal*, iar condiția de cuantificare pentru momentul cinetic radial $\vec{p}_r$ este de forma :

$$\int_{r_{min}}^{r_{max}} p_r = n_r h, \tag{3.23}$$

n_r fiind numărul cuantic radial.

Prin integrarea relației (3.22) rezultă :

$$p_\varphi = n_\varphi \frac{h}{2\pi}. \tag{3.24}$$

Elementele geometrice ale orbitei eliptice sînt deci :

— semiaxa mare :

$$a = (n_r + n_\varphi)^2 \frac{h^2}{4\pi^2 me^4}, \tag{3.25a}$$

— semiaxa mică :

$$b = (n_r + n_\varphi)\, n_\varphi \frac{h^2}{4\pi^2 me^4}, \tag{3.25b}$$

— excentricitatea :

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} = \sqrt{1 - \frac{n_\varphi^2}{(n_r + n_\varphi)^2}}. \tag{3.25c}$$

Energia orbitei în funcție de numerele cuantice introduse are valoarea :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{(n_r + n_\varphi)^2 h^2}. \tag{3.26}$$

Prin urmare, energia electronului depinde de suma celor două numere cuantice, sumă ce se poate înlocui doar cu numărul cuantic principal :

$$n = n_r + n_\varphi. \tag{3.27}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd relaţia (3.27) în relaţiile (3.25) se obţine :

$$a_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2\, me^4}, \qquad (3.28\ a)$$

$$b_n = n \cdot n_\varphi \frac{h^2}{4\pi^2\, me^4}, \qquad (3.28\ b)$$

$$\varepsilon = \sqrt{1 - \frac{n_\varphi^2}{n^2}}. \qquad (3.28\ c)$$

în timp ce relaţia (3.26) devine :

$$E_n = -\frac{2\pi^2\, me^4}{n^2\, h^2}. \qquad (3.29)$$

Se constată că valoarea semiaxei mari a orbitei eliptice şi valoarea energiei ei au aceeaşi formă ca şi cele ale razei permise şi energiei din modelul lui Bohr, dependente de numărul cuantic principal n, în timp ce semiaxa mică şi excentricitatea elipsei sînt determinate atît de numărul cuantic principal, cît şi de numărul cuantic azimutal.

Prin urmare, pentru o energie dată a mişcării vor corespunde mai multe tipuri de traiectorii, altfel spus, caracteristicile geometrice ale orbitei, viteza şi acceleraţia electronului pot să difere fără ca energia totală a mişcării să se modifice, fenomen numit *degenerare*.

Din relaţia (3.27) rezultă că $n_\varphi \leqslant n_r$; avînd în vedere pe de o parte că, prin definiţie, numerele cuantice sînt întregi, iar pe de altă parte faptul că n_φ nu poate fi nul — (cazul unei drepte ce traversează nucleul), rezultă că acesta va avea valori $n_\varphi = 1, 2, \ldots n$, implicînd ca momentul cinetic să fie diferit de zero pentru toate stările atomului, concluzie infirmată de faptele experimentale. Pentru a înlătura această neconcordanţă se introduce un număr cuantic secundar, orbital sau azimutal l, avînd rolul de a cuantifica momentul cinetic al atomului, a cărui valoare este :

$$l = n_\varphi - 1. \qquad (3.30)$$

Prin urmare, numărul cuantic orbital l poate lua valorile 0, 1, 2... $(n - 1)$.

Componenta impulsului perpendiculară pe raza vectoare înmulţită cu raza vectoare dă momentul cantităţii de mişcare orbitale p. Analog cu relaţia (3.5), acesta va lua valori care sînt multiplii întregi ai unităţii de impuls $\frac{h}{2\pi}$. Deci :

$$p = mvr = l \frac{h}{2\pi}. \qquad (3.31)$$

Scanned with OKEN Scanner

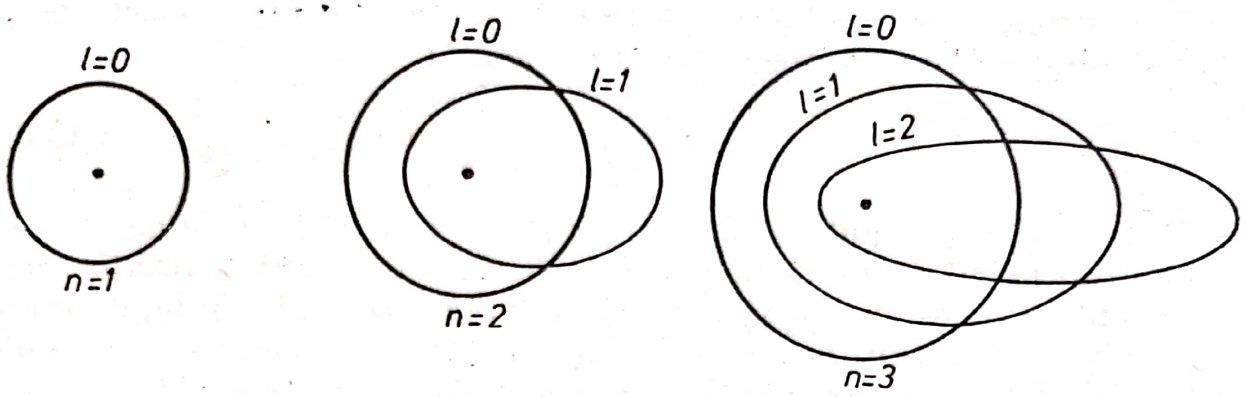


Fig. 3.5. Orbite posibile de mișcare a electronului pentru $n = 1, 2, 3...$

Prin urmare, fiecărei valori a numărului cuantic principal n, determinînd mărimea semiaxei mari, îi corespund diferite valori ale numărului cuantic secundar l, influențînd mărimea semiaxei mici. Pentru fiecare număr cuantic n sînt posibile n orbite, o orbită circulară și $n - 1$ orbite eliptice, realizîndu-se mai multe stări cuantice.

În fig. 3.5 sînt reprezentate grafic diferitele orbite posibile pentru valori ale numărului cuantic principal $n = 1, 2, 3$.

Conform teoriei relativității (v. cap. 2), variația vitezei electronului pe orbită determină variația masei sale, apărînd o mișcare de precesie a orbitei acestuia în jurul nucleului. Substanțe cu numere cuantice orbitale diferite sînt caracterizate de valori diferite ale energiei, în felul acesta explicîndu-se structura fină a spectrelor. Deoarece în acest caz numărul liniilor spectrale corespunzătoare tranzițiilor posibile între noile niveluri ar fi mai mare decît cel constatat experimental, se introduce o regulă de selecție conform căreia nu sînt permise decît tranzițiile în care variația numărului cuantic secundar este :

$$l = \pm 1.$$

3.2.3. Elemente de mecanică cuantică

În cadrul cap. 2 au fost dezbătute problemele legate de structura intimă a materiei privită din punctul de vedere al teoriilor moderne ale mecanicii cuantice. După cum s-a arătat, orice microparticulă cuprinde în ea atît proprietăți corpusculare, cît și ondulatorii. Deci pentru o înțelegere complexă a mișcării electronului în jurul nucleului este necesară studierea acesteia nu numai din punct de vedere corpuscular-mecanic, ci și prin prisma undei asociate particulei în cauză.

Scanned with OKEN Scanner

Din condiția de echilibru a forțelor exercitate asupra electronului (3.3) se obține valoarea razei orbitei circulare :

$$r = \frac{e^2}{mv^2}. \tag{3.32}$$

Pentru ca fenomenul ondulatoriu asociat electronului să aibă aceleași valori atunci cînd se ajunge în poziția inițială, deci după o rotație completă, obținîndu-se un maxim de interferență (cazul minimului de interferențe implică dispariția fenomenului ondulator, similar cu inexistența particulelor pe acea traiectorie), este necesar ca lungimea traiectoriei electronului să fie un multiplu întreg al lungimii de undă asociată :

$$2\pi r = n\lambda. \tag{3.33}$$

Prin corelarea relațiilor (3.32) și (3.33) cu relația introdusă de L. de Broglie (v. cap. 2), conform căreia lungimea de undă atașată unei particule are valoarea

$$\lambda = \frac{h}{m\,v},$$

se obține valoarea razei traiectoriilor permise ale electronului, identică cu cea rezultată din aplicarea postulatelor lui Bohr :

$$r_n = \frac{n^2\,h^2}{4\pi^2\,e^2 m}.$$

Prin urmare, existența orbitelor staționare și cuantificarea mișcării electronice devine o consecință a dualității corpusculare ondulatorii a microparticulelor.

Considerînd elongația $y = f(x)$ a undei asociate unui electron ce se propagă cu viteza v în lungul axei x, în timpul t, ecuația acestei mișcări este de forma :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\,\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}. \tag{3.34}$$

În ecuația (3.34) eliminînd timpul și ținînd seama că $v = \lambda\nu$ se obține :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\,y. \tag{3.35}$$

Pentru fenomenele ondulatorii tridimensionale înlocuind funcția $y = f(x)$ cu $\psi\ (x, y, z)$ se obține :

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -4\,\frac{\pi^2}{\lambda^2}\,\psi. \tag{3.36}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd operatorul lui Laplace

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta, \tag{3.37}$$

ecuaţia (3.36) devine :

$$\Delta\psi = -4\frac{\pi^2}{\lambda^2}\psi. \tag{3.38}$$

Introducînd în relaţia (3.38) valoarea lungimii de undă din relaţia lui de Broglie şi ţinînd seama că $E_{tot} - E_p = \frac{1}{2} mv^2$, rezultă

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_{tot} - E_p)\ \psi = 0 \tag{3.39}$$

Ecuaţia (3.39) este cunoscută sub numele de ecuaţia lui S c h r ö d i n g e r (1926) pentru mişcarea staţionară unidimensională a microparticulei.

Elongaţia ψ sau funcţia de undă reprezintă o măsură a probabilităţii de a găsi electronul într-o anumită regiune. Prin urmare, fenomenul ondulatoriu indică unda de probabilitate, adică modul de comportare al microparticulei.

Deoarece în cazul undei, intensitatea ei este proporţională cu patratul elongaţiei, iar ψ poate fi complex, înseamnă ca modulul patrat $|\psi|^2$ indică probabilitatea ca particula să se găsească la un moment dat într-un anumit punct al spaţiului.

Prin urmare, în mecanica ondulatorie noţiunile de orbită şi traiectorie îşi pierd sensul, putîndu-se vorbi doar despre orbitală reprezentată de funcţia de undă ψ care descrie starea electronului. Se lucrează cu probabilitatea de a găsi electronul într-un punct în jurul nucleului. Totuşi, probabilitatea de a găsi electronul atomului de hidrogen la o distanţă vecină orbitei fundamentale a lui Bohr este maximă. Deci este necesară introducerea noţiunii de *nor electronic* al atomului, chiar în cazul existenţei unui singur electron, prin acesta înţelegîndu-se regiunea în care electronul se găseşte cea mai mare parte din timp.

În cazul atomilor posedînd mai mulţi electroni, pe lîngă faptul că nu se cunoaşte exact mişcarea electronilor, se adaugă imposibilitatea de a deosebi o microparticulă de alta datorită identităţii lor. De aici rezultă încă odată inutilitatea noţiunii de traiectorie a microparticulelor, incapacitatea precizării ei datorîndu-se însăşi dualităţii corpuscular-ondulatorii a acestora. Exprimarea matematică a acestei concluzii este dată de relaţia de incertitudine a lui H e i s e n b e r g (1927) :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h, \tag{3.40}$$

Scanned with OKEN Scanner

care arată că este imposibilă precizarea simultană a poziției și impulsului unei microparticule, Δx și Δp_x măsurînd incertitudinea în poziție și în impuls. Cu cît este mai bine precizat impulsul unei particule, cu atît imprecizia cunoașterii poziției ei în spațiu crește.

Deoarece energia electronului $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$ se poate scrie:

$$\Delta E = \frac{p\Delta p}{m} = v\Delta p = \frac{\Delta x}{\Delta t}\ \Delta p,$$

sau

$$\Delta x \Delta p = \Delta E \Delta t. \tag{3.41}$$

Relația dintre incertitudine rezultată

$$\Delta E \Delta t = h \tag{3.42}$$

arată că imprecizia în energie este legată de imprecizia temporară, precizia în cunoașterea energiei fiind cu atît mai mare cu cît se va considera o medie a ei pe o perioadă de timp mai lungă.

3.2.4. Orbitali electronici. Numere cuantice

Deoarece mișcarea electronului nu mai poate fi reprezentată printr-o traiectorie, forma grafică a probabilității pentru o stare dată, cunoscută sub numele de *orbital electronic* se poate reprezenta sub formă de *nor electronic* prin figuri geometrice plane sau spațiale care să urmeze suprafețele de egală probabilitate de găsire a electronilor.

Pentru simplificare se folosește o notație care să desemneze stările electronice în funcție de numărul cuantic principal n și numărul cuantic azimutal l, asociindu-se cîte o literă fiecărei valori posibile a lui l (tabelul 3.3).

Tabelul 3.3

Orbitalii electronici funcție de numerele cuantice n și l

n \ l	0	1	2	3	4	5
1	1s					
2	2s	2p				
3	3s	3p	3d			
4	4s	4p	4d	4f		
5	5s	5p	5d	5f	5g	
6	6s	6p	6d	6f	6g	6h

Scanned with OKEN Scanner

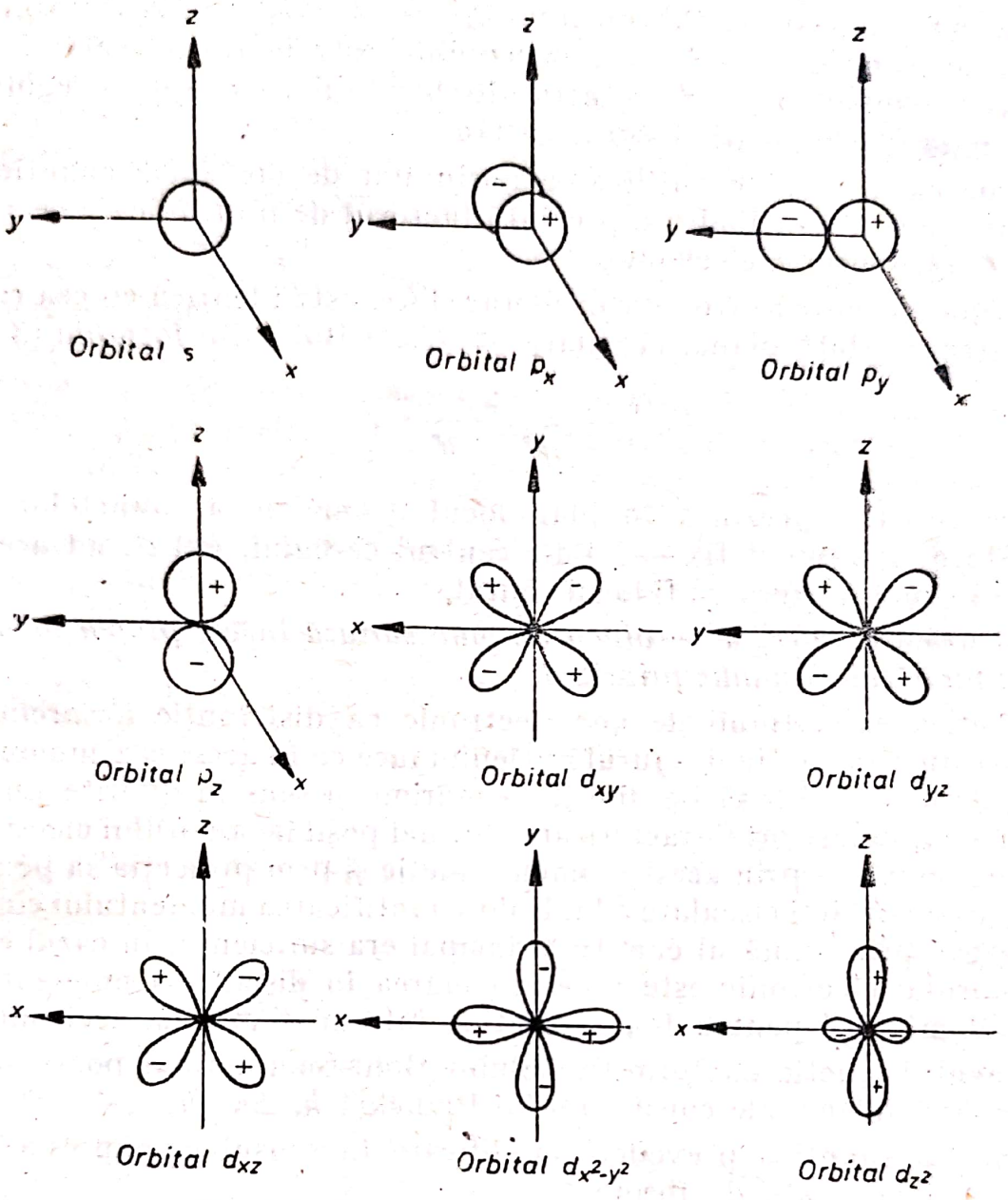


Fig. 3.6. Forma orbitalilor atomici *s*, *p*, *d*.

Forma suprafețelor de egală probabilitate de găsire a electronilor, dedusă din expresia analitică a funcției de undă pentru diferitele tipuri de orbitali sînt prezentate în fig. 3.6.

Din aceste reprezentări rezultă că orbitalii ce descriu stările electronice de tip sau o simetrie sferică, în timp ce orbitalii celorlalte stări au o orientare preferențială în spațiu.

Pentru orbitalii de tip *p* sînt posibile trei orientări în spațiu după cele trei direcții ale axelor de coordonate (p_x, p_y, p_z), iar orbitalii de tip *d* se diferențiază în cinci tipuri : d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} avînd probabilitatea maximă de existență a electronilor dirijată în spațiu pe direcția bisectoarelor celor

Scanned with OKEN Scanner

trei axe carteziene și orbitali de tipul $d_x{}^2 - y^2$ și $d_z{}^2$ pentru care probabilitatea maximă de existență a electronilor este în jurul axelor x și y, respectiv z. Semnele (+) și (—) atribuite orbitalilor corespund regiunilor unde funcția ψ este pozitivă sau negativă.

În contextul creat de utilizarea noțiunilor de mecanică cuantică — numărul cuantic principal n reprezintă factorul de multiplicare ce cuantifică energia norului electronic.

Energia norului electronic considerat sferic este identică cu cea calculată pentru o orbită plană, circulară, de către Bohr din formula (3.14):

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\,\frac{2\pi^2\, me^4}{h^2},$$

deoarece cercul reprezintă în plan locul geometric al punctelor egal depărtate de un punct fix — numit centrul cercului, extinzînd această condiție în spațiu, sfera va fi locul căutat.

Prin urmare, *energia norului electronic variază invers proporțional cu pătratul numărului cuantic principal.*

Introducerea noțiunii de nor electronic ca distribuție a sarcinii și masei acestuia în spațiu din jurul nucleului face ca în acest caz momentul cinetic al electronului să fie diferit ca mărime și sens în diferite puncte posibile ale acestui nor. Caracterizarea formei posibile a norului electronic se poate face, deci, prin acest moment cinetic și prin proiecția sa pe axă. Dacă în cazul orbitei circulare a lui Bohr cuantificarea momentului cinetic și a energiei prin numărul cuantic principal era suficientă, în cazul existenței norului electronic este necesară luarea în discuție a momentului cinetic al mișcării pentru toate pozițiile intermediare ale electronului.

Momentul cinetic conform modelului Bohr-Sommerfeld poate să ia numai valori întregi ale constantei lui Planck 1 h, 2h, 3h...

Mecanica cuantică prevede o modificare în sensul că expresia momentului cinetic este de forma:

$$L = \sqrt{l\,(l+1)}\,\frac{h}{2\pi} \qquad (3.43)$$

unde $l = 0,\ 1,\ 2\ldots\ (n-1)$ este numărul cuantic al momentului cinetic, număr cuantic orbital sau secundar. El are semnificația factorului de cuantificare al variației vectorului moment cinetic pentru un anumit punct al norului. Numărul cuantic orbital cuantifică poziția în plan a electronului în raport cu nucleul, definind traiectoria electronului în planul de secționare al norului.

Conform formulei (3.43) electronii s, p, d, f vor avea momente cinetice egale cu $0h$, $\sqrt{2}h$, $\sqrt{6}h$, $\sqrt{12}h$.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, mecanica cuantică aduce două modificări importante față de modelul Bohr — Sommerfeld : valorile momentelor cinetice nu sînt un număr întreg de h decît pentru valori $l \geqslant 1$ și totodată admite existența momentului cinetic nul pentru electroni *s*.

În conceptul clasic, momentul cinetic — mvr poate avea valoarea zero, numai dacă v sau r sînt nule, ceea ce exclude prezența microparticulei, dovedindu-se încă odată imposibilitatea utilizării teoriilor clasice în domeniul microcosmosului.

Descoperirea lui P. Zeeman *(1889) a efectului de scindare a liniilor spectrale ale unui atom în cîmp magnetic* și cea a lui J. Stark *(1910) a obținerii aceluiași efect în cîmp electric au* ridicat o serie de probleme ce au fost rezolvate prin introducerea unui nou factor de cuantificare.

Conform teoriilor fizicii clasice, prin mișcarea electronului în jurul nucleului, echivalentă cu un curent, se va crea *un cîmp magnetic.* Asimilînd această mișcare cu spira unei bobine, *momentul magnetic* va fi de forma :

$$\mu = \frac{Si}{c} = \frac{\pi r^2 i}{c}, \tag{3.44}$$

unde S reprezintă aria delimitată de spiră, c — viteza luminii și i — intensitatea curentului ce circulă prin aceasta, intensitate ce are valoarea :

$$i = \nu e = \frac{v}{2\pi r} e, \tag{3.45}$$

unde r este raza Bohr a orbitei electronice, e — sarcina elementară, ν — frecvența și v — viteza electronului.

Deci relația (3.44) devine :

$$\mu = \frac{v r e}{2c} = \frac{e}{2mc} m v r$$

sau

$$\mu = \frac{e}{2mc} L. \tag{3.45'}$$

Introducînd valoarea momentului cinetic din relația (3.43) în relația (3.45) se obține :

$$\mu = \frac{e\hbar}{4\pi mc} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \tag{3.46}$$

în care μ_B se numește magnetonul lui Bohr și reprezintă unitatea de moment magnetic care se dovedește a fi cuantificat.

Scanned with OKEN Scanner

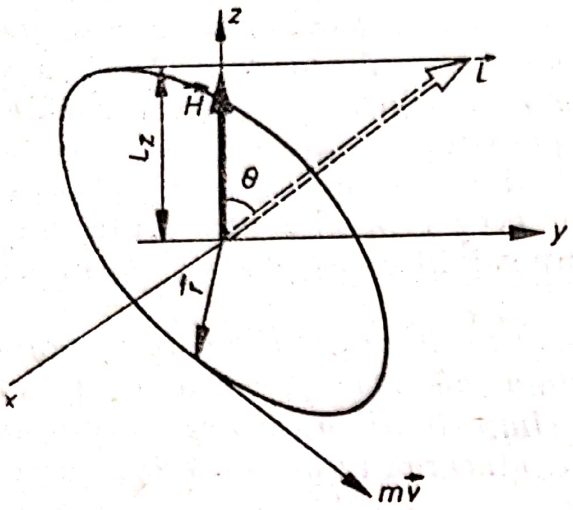


Fig. 3.7. Orientarea momentului magnetic al mişcării orbitale a electronului într-un cîmp magnetic.

Valoarea magnetonului Bohr este $\mu_B = 9{,}273 \cdot 10^{-24}$ A/m^2. Prin urmare, momentul magnetic al mişcării orbitale electronice depinde, de asemenea, de numărul cuantic orbital. Electronii *s* pentru care $l = 0$ au moment magnetic nul.

Prin introducerea unui atom de hidrogen într-un cîmp magnetic de intensitate H (fig. 3.7), acesta se va comporta ca un mic magnet orientîndu-se în spaţiu după o direcţie preferenţială. Energia momentului magnetic în cîmp magnetic este:

$$\Delta E_m = -\vec{\mu}\,\vec{H} = -\mu H \cos\theta \qquad (3.47)$$

unde θ este unghiul dintre direcţia cîmpului magnetic şi direcţia momentului magnetic.

Pentru definirea completă a norului electronic este necesar să se ia în consideraţie poziţia sa în spaţiu, deci să se cuantifice şi proiecţia vectorului moment cinetic dintr-un punct al norului în raport cu o direcţie preferenţială. Prin urmare, se introduce numărul cuantic magnetic — m — reprezentînd factorul de cuantificare al proiecţiei pe o axă a momentului cinetic dintr-un punct al norului electronic. Deci:

$$L_z = L\cos\theta = m\,\frac{h}{2\pi}. \qquad (3.48)$$

Din relaţiile (3.43) şi (3.48) rezultă:

$$\cos\theta = \frac{m}{\sqrt{l\,(l+1)}}. \qquad (3.49)$$

Deoarece $-1 \leqslant \cos\theta \leqslant 1$, m poate avea toate valorile întregi $m = l$, $l-1$, $l-2, \ldots, 0 \ldots -l+2, -l+1, -l$. Deoarece numărul lini-

Scanned with OKEN Scanner

ilor observate este mai mic decît cel posibil se au în vedere regulile de selecție conform cărora tranzițiile sînt posibile doar pentru $\Delta m = 0$ sau $\Delta m = \pm 1$.

Prin urmare, m putînd lua $(2l + 1)$ valori, vor fi posibile $(2l + 1)$ direcții de orientare spațială pentru momentul cinetic orbital, deci pentru o valoare dată a lui l și n sînt posibile $2l + 1$ *stări electronice.*

În felul acesta se regăsesc tipurile de orbitali reprezentați în fig. 3.6. Pentru $l = 0$, există un singur tip de orbital — s, pentru $l = 1$, sînt posibile trei direcții de orientare în spațiu a momentului cinetic orbital, corespunzătoare tipurilor p_x, p_y, p_z, iar pentru $l = 2$ — corespund orbitalii de tip d, avînd cinci posibilități de orientare spațială a momentului cinetic orbital.

Prin introducerea numărului cuantic magnetic m, avînd în vedere relațiile (3.46), (3.47) și (3.49), energia atomului de hidrogen în cîmp magnetic este :

$$\Delta E_m = -\mu_B m B \tag{3.50}$$

deci energia totală a unui atom care se găsește în cîmp magnetic este :

$$E = E_n + \Delta E_m. \tag{3.51}$$

Deci, un atom aflat în cîmp magnetic va avea $2l + 1$ subniveluri de energie, echidistante energetic, generînd efectul Zeeman care a fost amintit anterior.

Considerînd linia spectrală ce rezultă în urma trecerii electronului atomului de pe nivelul $n_2 = 2(l_2 = 1)$ pe nivelul $n_1 = 1(l_1 = 0)$ (fig. 3.8), în cazul în care procesul de emisie are loc în lipsa cîmpului magnetic, electronul $2p$ se poate găsi pe oricare din cele trei orbitale posibile, în timp ce, în prezența cîmpului magnetic vor apare trei linii spectrale corespunzător celor trei orientări posibile a orbitelor în cîmp magnetic.

Spectroscopia optică a pus în evidență faptul că liniile spectrale ale hidrogenului obținute prin tranziția electronului în absența cîmpului magnetic de pe un nivel pe altul nu sînt simple, ci sînt despicate.

De exemplu, în cazul tranziției din fig. 3.8, *a* $2p \rightarrow 1s$ se va obține un *dublet de linii.*

Întrucît scindarea liniilor trebuie să se datoreze existenței unui cîmp, care să interacționeze cu cîmpul magnetic creat de mișcarea orbitală a electronului, iar despicarea liniilor spectrale se petrece și în absența unui cîmp exterior, înseamnă că este generat un cîmp intern avînd originea în însăși natura electronului. G. E. Ulenbeck și S. Goudsmidt (1925) afirmă că acest cîmp intern este generat de mișcarea de rotație a electronului în jurul axei proprii, momentul cinetic al acestei mișcări fiind denumit spin electronic — $\vec{S}$. Momentul magnetic de spin

Scanned with OKEN Scanner

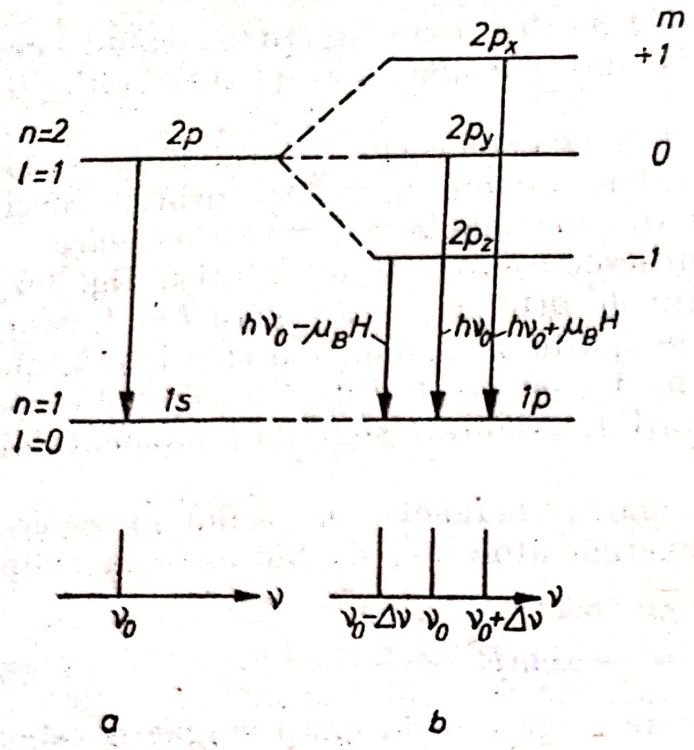


Fig. 3.8. Efectul Zeeman :
a — în absența cîmpului magnetic ;
b — în prezența cîmpului magnetic.

$\vec{\mu}_s$ (corespunzător momentului cinetic de spin $\vec{s}$) interacționează cu cîmpul magnetic al mișcării orbitale — fenomen cunoscut sub numele de interacțiuni spinorbitale — ducînd la despicarea nivelurilor de energie.

Momentul cinetic de spin este descris de o relație cuantică similară celei pentru momentul cinetic orbital :

$$S = \sqrt{s\,(s+1)}\ \frac{h}{2\pi}, \tag{3.52}$$

în care se introduce un nou număr cuantic — s — numit număr cuantic de spin și reprezentînd factorul de cuantificare al energiei electronului în mișcarea de rotație în jurul axei proprii.

Experimental s-a determinat că există în toate cazurile o despicare dublă datorită posibilității de rotație a electronului în jurul axei proprii într-un sens sau în altul ; avînd în vedere cele discutate anterior, despicarea se va face în $2s + 1$ niveluri energetice. Deci :

$$2s + 1 = 2\,; \quad s = \frac{1}{2}\,. \tag{3.53}$$

Analog cu momentul cinetic orbital, momentul cinetic de spin are proiecții cuantificate față de o direcție exterioară.

$$S_z = S\cos\alpha = m_s\,\frac{h}{2\pi}. \tag{3.54}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare se introduce al cincilea număr cuantic — numărul cuantic al proiecției spinului — m_s, avînd valorile $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

În cîmpul magnetic orbital, momentul magnetic de spin poate avea două orientări: paralel sau antiparalel, ceea ce implică orientarea paralelă sau antiparalelă a momentelor cinetice corespunzătoare. Compunerea celor două momente se obține adunînd vectorial numerele cuantice:

$$\vec{l} + \vec{s} = \vec{j}, \tag{3.55}$$

în care j este numărul cuantic intern.

Conform mecanicii cuantice, momentul cinetic total al atomului este:

$$J = \sqrt{j(j+1)}\ \frac{h}{2\pi} \tag{3.56}$$

în care j poate lua două valori $j_1 = l + \frac{1}{2}$

$$j_2 = l - \frac{1}{2}$$

3.2.5. Modelul păturilor electronice

În cazul tuturor atomilor multielectronici, valorile experimentale ale energiei de ionizare arată o bruscă scădere a energiei pentru cel de-al treilea electron. Apare comun pentru toți acești atomi faptul că razele orbitale pentru primii doi electroni au valori apropiate. Prin urmare, există o tendință de împerechere a electronilor pe o orbită dată. Această constatare este cunoscută sub numele de *principiul de excluziune formulat de* W. P a u l i (1925) în felul următor: *pe o orbită dată nu pot exista mai mult de doi electroni cu spin antiparalel.* Deci electronii unui atom nu se aranjează uniform, ci se grupează în pături electronice.

Starea electronilor este determinată de numerele cuantice n, m, l, m_s — primele trei determinînd valorile energetice ale diferitelor stări, iar al patrulea deosebind electronii care ocupă aceeași stare.

Numărul cuantic principal, avînd valori $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ caracterizează straturile sau învelișurile de electroni.

Numărul cuantic orbital sau secundar l caracterizează substraturile de electroni și poate lua valori $l = 0, 1, \ldots, n-1$ avînd rolul de a

Scanned with OKEN Scanner

determina simetria și energia orbitalilor pentru atomii cu $l > 0$. Orbitalii se notează cu literele s, p, d, f,..., corespunzînd la valorile $l = 0, 1, 2, 3,...$ S-a arătat că există pe fiecare strat un orbital s, trei orbitali p — începînd cu stratul al doilea, cinci orbitali d — începînd cu stratul al treilea, șapte orbitali f — începînd cu stratul al patrulea etc.

Numărul cuantic magnetic $m = l, l-1,..0, -l-1, -l$, caracterizează starea electronului în cîmpuri magnetice, cînd are loc ridicarea degenerării nivelurilor energetice.

Numărul cuantic al proiecției spinului $m_s = \pm \frac{1}{2}$ arată că doi electroni caracterizați de aceleași numere cuantice n, l, m au spinii antiparaleli.

Dat fiind că pentru fiecare n pot exista n valori pentru l, că pentru fiecare l pot exista $2l + 1$ posibilități de orientare spațială și că pentru fiecare m există două orientări posibile pentru spin, rezultă că numărul maxim de electroni care se pot găsi pe un nivel n este :

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l + 1) = 2n^2. \qquad (3.57)$$

Nivelul energetic corespunzător lui $n = 1$ formează stratul K putînd avea maximum 2 electroni. Valorii $n = 2$ îi corespunde stratul L, avînd maximum 8 electroni ; pentru $n = 3$ apare stratul M, numărul maxim de electroni ai acestui strat fiind 18.

Nivelurile energetice ale atomului se ocupă în ordinea crescătoare a energiei lor, ordine care, mai ales pentru elementele grele, nu crește paralel cu creșterea numerelor cuantice. În fig. 3.9 este prezentată ordinea nivelurilor energetice în lipsa cîmpului magnetic, deci fără a avea în vedere numărul cuantic m (fig. 3.9).

Ordinea de completare a nivelurilor energetice cu electroni este dată de *regula lui Klești kowski* (fig. 3.10) care este indicată de sensul săgeții.

Din exemplu, un element avînd 33 de electroni va avea următoarea configurație : $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$, $3p^6$, $4s^2$, $3d^{10}$, $4p^3$, notații în care cifra dinaintea orbitalului are semnificația numărul cuantic principal, iar cifra de sus reprezintă numărul de electroni de pe orbital.

Elementele se clasifică în *elemente reprezentative*, la care electronul se adaugă pe un nivel din ultimul strat, *elemente de tranziție* la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din penultimul strat *și lantanide și actinide* la care electronul distinctiv se adaugă pe un nivel din antepenultimul strat față de stratul de valență.

Elementele din subgrupele principale ale sistemului periodic posedă o configurație electronică a stratului exterior dată de formula $(ns)^x (np)^y$ ($x = 1, 2$; $y = 1,...,6$), suma $(x + y)$ fiind egală cu numărul grupei.

Scanned with OKEN Scanner

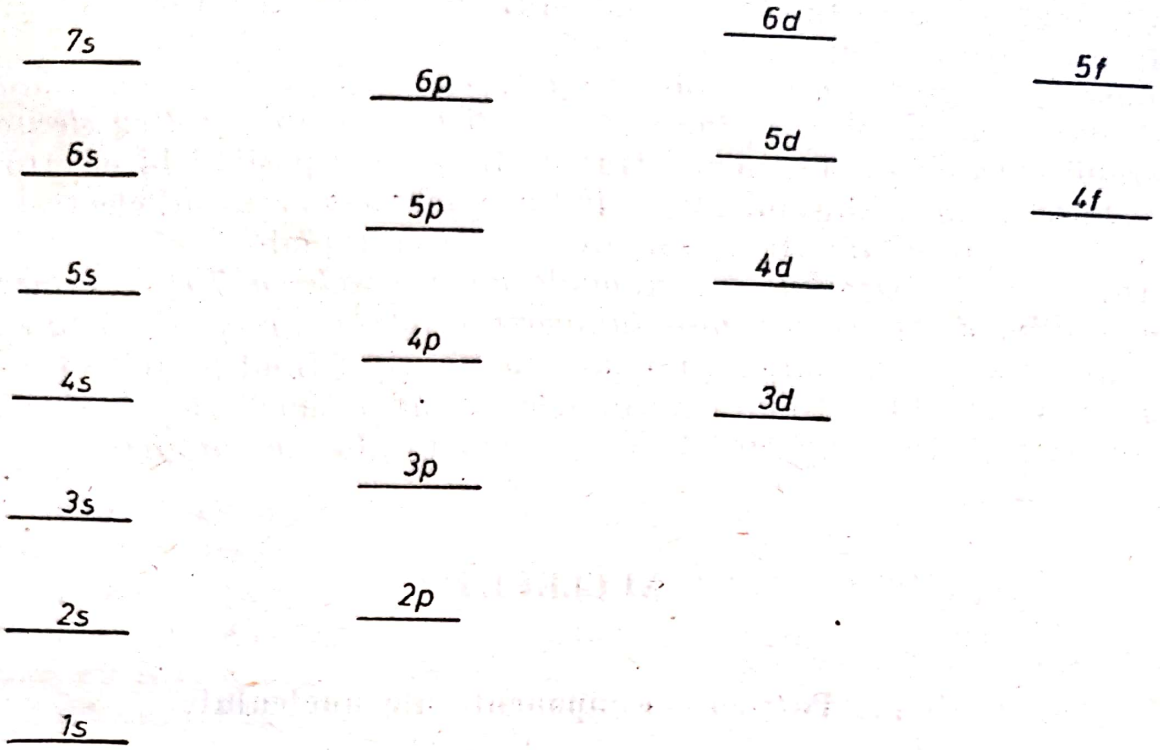


Fig. 3.9. Ordinea nivelurilor energetice în lipsa cîmpului magnetic.

Elementele de tranziţie au configuraţia exterioară de forma $(n-1)d^x(ns)^y$ $(x = 1,\ldots,10;\ y = 0,\ 1)$ iar pentru lantanide aceasta este $(n-2)f^x\ (n-1)d^y\ (ns)^2\ldots(x = 0,\ldots 14;\ y = 1;\ z = 2)$.

Din cele prezentate mai înainte rezultă existenţa elementelor tranziţionale, lantanidelor şi actinidelor.

Se numesc elemente tranziţionale elementele din perioadele 4—7 cuprinse între grupele 2 şi 3 ce completează cu electroni un substrat anterior de tip d. Pe un substrat de tip *d* fiind posibil 10 electroni, în fiecare perioadă vor exista cîte 10 elemente tranziţionale.

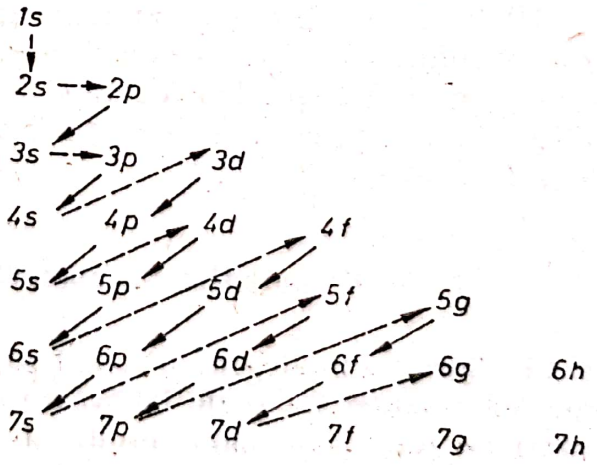


Fig. 3.10. Regula lui Kleskowski.

Elementele tranziționale avînd ultimul strat electronic identic, au însușiri fizico-chimice apropiate.

Lantanidele sînt elemente tranziționale ale perioadei a 6-a ce urmează după lantan, de la ceriu și pînă la lutețiu și care completează cu electroni substratul anterior 4 f. Pe un substrat de tip *f* fiind posibili 14 electroni, vor fi 14 lantanide. Lantanidele, avînd ultimele două straturi electronice identice, au proprietăți fizico-chimice foarte apropiate.

Actinidele sînt elemente tranziționale ale perioadei a 7-a ce urmează după actiniu, de la thoriu și pînă la lawrenciu și care completează cu electroni substratul 5 f anterior. Pe un substrat de tip *f* fiind posibil 14 electroni vor exista 14 actinide. Actinidele, avînd ultimele două straturi electronice identice, au proprietăți fizico-chimice foarte apropiate.

3.3. NUCLEUL

3.3.1. Particule componente ale nucleului

Pentru a se păstra neutralitatea electrică a atomului cu Z electroni, trebuie ca nucleul său să aibă o sarcină electrică $+Ze$. Folosindu-se măsurători experimentale de deviație a particulelor în cîmpurile nucleelor, a fost posibilă determinarea maselor relative și absolute ale atomilor, din care s-a putut conclude că *masele atomice sînt aproximativ multiplii întregi ai masei nucleului atomului de hidrogen*, numit de Rutherford (1920) — proton. S-a arătat în capitolul 2 că protonul este o particulă elementară avînd o sarcină pozitivă egală cu unitatea a cărui masă este $m = 1\,836{,}6\ me$, deci practic egală cu cea a atomului de hidrogen.

Considerînd nucleul de heliu, avînd sarcina $+2e$ și masa 4 unități relative de masă, se remarcă neconcordanța dintre aceste două mărimi. Rezolvarea problemei o aduce descoperirea neutronului de către Chadwick (1932) — (v. cap. 3), particulă de sarcină nulă, caracterizată de o masă aproximativ egală cu cea a protonului. În urma acestei descoperiri W. Heisenberg pe de o parte și I. Tamm și D. Ivanenko, pe de alta (1932) trag concluzia că *nucleul unui element este constituit din Z protoni și N neutroni.*

3.3.2. Principalele caracteristici ale nucleului

3.3.2.1. **Sarcina nucleară.** Nucleul fiind constituit din două tipuri de particule elementare — unele încărcate electric (protoni) și altele neutre (neutroni) se pune problema modului distribuției sarcinii electrice în

Scanned with OKEN Scanner

interiorul nucleului. Din rezultatele experimentale ale împrăştierii unor particule încărcate cu care se bombardează nucleul s-a ajuns la concluzia existenţei unei distribuţii uniforme a sarcinii electrice în întregul volum al nucleului, excluzînd posibilitatea extinderii modelului planetar la mişcarea particulelor nucleare. Dimensiunile nucleului cresc proporţional cu sarcina Z, neputînd fi însă precizate decît cu aproximaţie datorită scăderii progresive a densităţii materiei nucleare cu creşterea razei acestuia şi respectiv a numărului de nucleoni aflaţi în constituţia sa.

3.3.2.2. **Masa nucleului. Izotopi. Izomeri. Izobari.** *Masa atomică relativă se măsoară cu unitatea atomică de masă u.a.m.) reprezentînd* $^1/_{12}$ *din masa atomului de carbon şi avînd valoarea* $1{,}66032 \cdot 10^{-27}$ kg. Masa atomică relativă se numeşte şi greutate atomică. Rotunjind valoarea ei la un număr întreg se obţine *numărul de masă,* care indică şi numărul total de particule ale nucleului. *Diferenţa dintre masa atomică şi masa nucleelor este masa electronilor atomici.*

Prin măsurători exacte ale maselor nucleare s-a descoperit existenţa unor *nuclee avînd acelaşi număr atomic Z, dar diferind prin masă* — nuclee ce au fost numite *izotopi.*

Marea majoritate a elementelor din natură sînt amestecuri de izotopi.

Nucleele avînd aceeaşi masă nucleară A dar numere atomice Z diferite se numesc nuclee izobare.

Există anumite nuclee care posedă aceeaşi masă nucleară A şi acelaşi număr atomic Z, dar diferă prin stabilitatea energetică ; acestea poartă numele de nuclee *izomere.*

Nucleele se notează în felul următor: se scrie simbolul chimic al elementului, în stînga sus se indică numărul de masă *(A)*, în stînga jos — numărul de ordine *(Z)*, în dreapta sus — starea de ionizare, iar în dreapta jos — numărul de neutroni *(N)*. De exemplu: pentru izotopul clorului avînd număr atomic $Z = 17$ masa atomică $A = 35$ şi numărul de neutroni $N = 18$ — $^{35}_{17}Cl^{-}_{18}$

Între A, Z şi N există relaţia:

$$A = Z + N \tag{3.58}$$

Determinări experimentale de o deosebită precizie au permis măsurarea cu exactitate a masei protonilor, neutronilor şi nucleelor. S-a constatat că suma maselor particulelor componente ale nucleului diferă totuşi de masa acestuia din urmă. Se numeşte *defect de masă diferenţa dintre suma maselor nucleonilor şi masa nucleului*

$$\Delta M = Zm_p + (A - Z)m_n - M \tag{3.59}$$

În relaţia (3.59) m_p şi m_n sînt masa unui proton respectiv unui neutron, iar M — masa nucleului.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.2.3. **Energia de legătură.** Nucleele care nu emit sau captează particule elementare și nu suferă rupturi sînt nuclee stabile. Energia totală teoretică a unui nucleu caracterizat de numărul de masă A și numărul atomic Z ar trebui să fie, conform relației lui Einstein :

$$E_t = [Zm_p + (A - Z)m_u]c^2 \tag{3.60}$$

dar, avînd în vedere cele arătate anterior referitor la defectul de masă, energia totală reală a nucleului este :

$$E_r = Mc^2 \tag{3.61}$$

Diferența

$$\Delta E = E_t - E_r = \Delta Mc^2 \tag{3.62}$$

se numește *energia totală de legătură a nucleului și reprezintă energia necesară eliberării tuturor particulelor din nucleu.* Cu cît energia totală de legătură a unui nucleu este mai mare, cu atît nucleul este mai stabil.

Pierderea unei unități atomice de masă

$$\frac{1}{N} = 1{,}66 \cdot 10^{-24} \text{g}$$

corespunde la o energie

$$\Delta E = \frac{c^2}{N} = 1{,}49 \cdot 10^{-3} \text{ erg} = 931 \text{ MeV} \tag{3.63}$$

Prin urmare, energia totală de legătură a unui nucleu are valoarea :

$$E = g\,931 \cdot \Delta M \text{ [MeV]} \tag{3.64}$$

Raportînd energia totală de legătură a unui nucleu la numărul de particule componente se obține energia de legătură pe nucleu — E/A. Din fig. 3.11 se observă că valorile cele mai mari ale energiei de legătură pe nucleon le au elementele din mijlocul tabelului lui Mendeleev, care vor fi deci cele mai stabile.

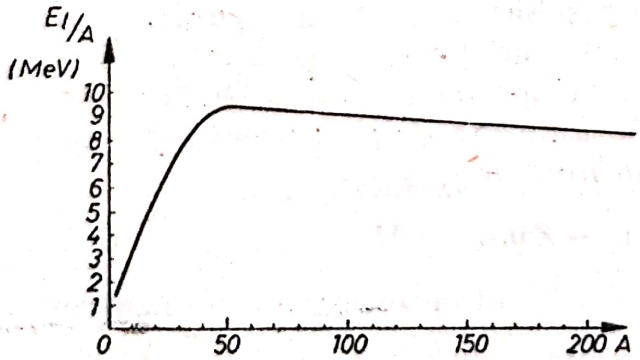


Fig. 3.11. Variația energiei de legătură pe nucleon funcție de numărul de masă.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.2.4. **Forţe nucleare.** Conform legilor fizicii, sarcinile de acelaşi fel se resping; din cele arătate mai înainte reiese existenţa unor forţe care să anuleze repulsia electrostatică între nucleoni, asigurînd stabilitatea nucleului atomic. Forţele gravitaţionale conduc la forţe de atracţie în interiorul nucleului avînd valori extrem de mici, iar forţele centrifuge nu pot fi luate în consideraţie în cazul de faţă, deoarece s-a arătat că este exclus un model planetar al nucleului.

Prin urmare, *în nucleu trebuie să existe* alt tip de forţe care să asigure stabilitatea observată experimental a acestuia, numite *forţe nucleare.* Pe baze experimentale s-a ajuns la concluzia că *aceste forţe au numai caracter atractiv manifestîndu-se între protoni, între neutroni şi între protoni şi neutroni,* dar avînd intensitatea independentă de sarcinile care interacţionează atît timp cît aceste particule nu au energie cinetică mare. Raza de acţiune a forţelor nucleare scade mult mai repede cu distanţa dintre particule decît cea a forţelor electrostatice; la distanţe de $\approx 1{,}4 \cdot 10^{-15}$ m (distanţa medie dintre nucleoni) aceste forţe sînt mult mai mici decît forţele de respingere electrostatică dintre protoni, dar la distanţe mai mari de $3 \cdot 10^{-15}$ m activitatea lor scade la zero.

Datorită faptului că forţele nucleare nu depind de sarcina particulei, pe de o parte, şi egalităţii masei protonului şi neutronului, pe de altă parte, cele două tipuri de particule se asimilează cu una singură — nucleonul, care comportă două stări deosebite.

În acest sens pledează şi reacţiile de transformare a neutronului în proton şi invers, datorită, conform ipotezei lui W. Heisenberg, *unor forţe de schimb.* H. Yukava (1935) aduce completări acestei ipoteze, admiţînd că nucleonii se pot schimba prin absorbţia sau emisia mezonilor, conform reacţiei:

$$n \rightarrow p + \pi$$
$$P + \pi \rightarrow n \qquad (3.65)$$

Forţele de legătură p—p şi n—n sînt de aceeaşi natură, cu deosebirea că se absoarbe sau se emite un mezon neutru.

Pornind de la relaţia lui de Broglie $\lambda = \frac{h}{mv}$ în care $v = c$, iar $\lambda = 2\pi r_f$ — r_f fiind raza de acţiune a forţelor nucleare, rezultă:

$$r_f = \frac{h}{2\pi m_m C}. \qquad (3.66)$$

Luînd $m_m = 300\, m_e$, rezultă $r_f = 10^{-15}$ m.

Variația energiei sistemului constituit din doi nucleoni aflați la o distanță r unul de altul este determinată de un potențial mezonic U_M care descrește rapid :

$$U_M = -ke^{-\frac{r}{r_f}} \tag{3.67}$$

în care k este o constantă.

Pentru ca o particulă să intre în nucleu este necesar să posede o energie cinetică E_c mai mare decît energia potențială de prag numită *barieră de potențial coulombiană* — B definită de relația :

$$B = \frac{Z_n Z_p e^2}{R_n + r_p}, \tag{3.68}$$

în care Z_n și Z_p reprezintă numerele atomice ale nucleului și particulei incidente, iar R_n și r_p — razele lor.

Din relația (3.68) se observă că neutronul neavînd sarcină electrică are $B = 0$, deci poate pătrunde foarte ușor în nucleu.

3.3.3. Modele nucleare

3.3.3.1. **Modelul păturilor nucleare.** Periodicitatea unor proprietăți nucleare funcție de numărul de protoni sau neutroni a condus la *ideea unei structuri stratificate a nucleului* — idee formulată pentru prima oară de T. Barlett (1932), E. Gapru, și D. Ivanenco (1932). Pornind de la constatarea că nucleele avînd 2, 8, 20, 50, 82, 106 nucleoni au o energie de legătură mai mare, fiind stabile, Maris Goeppert-Mayer (1948) și O. Haxel, J. Jansen și H. Suess (1947) formulează așa-numitul *model al păturilor nucleare*, analog cu modelul straturilor electronice, *prin care se consideră că există o cuantificare a energiei nucleonilor, care se poate caracteriza prin numerele cuantice* (n — numărul cuantic principal, l — numărul cuantic orbital, j — numărul cuantic intern și m_1 — numărul cuantic magnetic. La aranjarea nucleonilor în straturi se aplică principiul lui W. Pauli.

Teoria păturilor nucleare este confirmată de abundența nucleelor ^4_2He, $^{16}_8O$, $^{40}_{20}Ca$, a celor cinci nuclee avînd 20 și respectiv 28 neutroni, a celor șase nuclee cu 50 neutroni și a celor șapte nuclee cu 82 neutroni. În același sens pledează studiul transformărilor radioactive și ale unor reacții

Scanned with OKEN Scanner

nucleare, captura neutronică, fisiunea (v. mai departe) și izomeria nucleară, care prezintă discontinuități la numerele 20, 50, 82 și 126.

3.3.3.2. **Modelul uniform.** E. W i g n e r (1936) consideră că mișcarea nucleonilor și forțele nucleare sînt atît de intense încît nu este posibil a aborda problema unei așezări guvernate de anumite legi ale nucleonilor, deci infirmă posibilitatea studierii lor ca indivizi, singura cale de cercetare a fenomenelor nucleare fiind aceea de a le explica pe baze statistice — deci a privi nucleul numai ca pe un ansamblu. Modelul uniform este în imposibilitate de a explica caracteristicile discontinue ale nucleului.

3.3.3.3. **Modelul picăturii.** G. G a m o w (1930), N. B o h r, F. K a l e k o v (1937) și I. F r e n k e l (1939) arată că, întrucît în interiorul nucleului forțele de legătură sînt cele predominante, fiind în măsură a determina modul de aranjare a nucleonilor, aceste forțe avînd o rază mică de acțiune vor acționa numai asupra primilor vecini, în timp ce forțele electrostatice vor acționa asupra totalității protonilor din nucleu. Din această cauză, pentru nucleele stabile se va produce o creștere mai rapidă a numărului *neutronilor* decît a numărului protonilor aceștia din urmă *avînd un rol de liant în construcția nucleului.* Datorită forțelor de atracție nucleare, toți nucleonii sînt strîns legați, inclusiv cei de la periferia nucleului, asupra cărora acționează forțe îndreptate spre centrul nucleului, similare celor de tensiune superficială întîlnite în cazul lichidelor. Pornind de la aceste concluzii și considerînd prin similitudine nucleul ca fiind o picătură de lichid în care fiecare nucleon participă la volumul total al nucleului cu volumul său propriu, se poate scrie:

$$\frac{4}{3} r^3 A = \frac{4}{3} R^3 \tag{3.69}$$

unde r este raza medie a nucleonilor ($r = 1{,}5 \cdot 10^{-15}$ m), R — raza medie a nucleului sferic iar A — numărul de masă.

Din ecuația (3.69) rezultă:

$$R = rA^{1/3} \tag{3.70}$$

formulă ce se verifică experimental.

Modelul uniform și modelul picăturii implică studierea nucleului privit ca un ansamblu, pe baze statistice, în timp ce modelul păturilor nucleare admite posibilitatea efectuării studiului nucleonilor ca indivizi. Realizarea compromisului între aceste două aspecte este efectuată de *modelul generalizat* al nucleului care reunește atît caracterul colectiv al mișcării nucleonilor cît și aspectele individuale ale mișcării lor.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. RADIOACTIVITATEA

Radioactivitatea a fost descoperită întîmplător de H. Becquerel (1896) care a constatat că plăcile fotografice sînt voalate de sărurile de uraniu în absența luminii. Marie Curie (1897) a arătat că orice compus al uraniului, chiar nefosforescent, impresionează placa fotografică. G. G. Schmidt și Pierre și Marie Curie (1898) semnalează radioactivitatea thoriului, iar Marie Curie reușește să separe pe cale chimică două noi elemente — poloniul și radiul, provenite din dezintegrările radioactive.

Elementele radioactive emit trei feluri de radiații: α, β și γ.

Radiațiile α. E. Rutherford (1903) constată că prin introducerea într-un tub a radonului se emite un fascicul de radiații care dă spectrul heliului. Deviațiile în cîmp magnetic și electric ale acestor radiații arată că raportul între masă și sarcină au valoarea $\frac{m}{e} = 2$. E. Rutherford și H. Geiger (1908) găsesc că sarcina electrică a acestor particule este dublul sarcinii electronului, deci au masa egală cu patru u.a.m. Prin urmare, particulele α sînt nuclee de heliu dublu ionizate, He^{2+}. Fiind particule grele, au un parcurs mic. Particulele α au viteza mare, deci o putere de ionizare mare. Ele au proprietatea de a produce luminiscența unor substanțe (sulfură de zinc, hexacianoplatinat de bariu).

Radiațiile β. Radiațiile β, formate din fluxuri de electroni, sînt de origine nucleară, emisia lor modificînd proprietățile chimice ale elementului ce le-a generat. Datorită masei lor mici, aceste radiații sînt deviate într-un cîmp magnetic sau electric mai puternic decît radiațiile α, devierea producîndu-se în sens contrar primelor, datorită sarcinilor lor diferite și au un parcurs mult mai mare (pînă la 13 m). Viteza radiațiilor β depinde de elementul din care provin atingînd valori apropiate de viteza luminii.

Fiind purtătoare de sarcină electrică, aceste radiații au proprietatea de a încărca un conductor cu sarcină negativă sau de a descărca un electroscop încărcat pozitiv. Ele generează fenomene de luminescență și fenomene chimice.

Radiațiile γ. În cadrul capitolelor precedente s-a arătat că radiațiile γ sînt de natură ondulatorie și nefiind purtătoare de sarcină nu sînt deviate de cîmpuri magnetice sau electrice. Lungimea lor de undă este cuprinsă între 10^{-8} și 10^{-11} cm, fiind funcție de natura elementului emițător. Radiațiile γ au lungime de undă mică, se numesc radiații γ „dure" din cauza puterii mari de pătrundere, iar cele cu lungime de undă mare sînt cunoscute sub numele de radiații γ „moi". L. Meitner

Scanned with OKEN Scanner

(1925) a arătat că prin emisia radiațiilor α și β de nucleu, acesta suferă un rearanjament, ceea ce provoacă o eliberare de energie sub formă de cuante sau radiații γ, explicînd în felul acesta faptul că emisia de radiații α sau β este întotdeauna însoțită de cea de radiații γ. Există însă și radiații β și γ care provin din învelișul electronic.

Radiațiile α, β și γ sînt caracteristice substanței care le emite, iar absorbția lor este urmată de efecte chimice datorite energiei mari pe care o posedă.

Teoria dezintegrărilor radioactive. E. Rutherford și F. Soddy (1903) au arătat că prin emiterea radiațiilor α, β și γ atomii radioactivi se transformă în alți atomi, care își restructurează învelișul electronic, eliminînd sau acceptînd electroni de la atomi vecini, intensitatea radiațiilor unui element fiind deci independentă de compusul din care acesta face parte. Procesul de descompunere al nucleelor elementelor radioactive numit dezintegrare decurge după anumite legi, cu o anumită viteză, radiațiile emise caracterizîndu-se prin energia și parcursul lor. Prin parcursul unei radiații se înțelege distanța pe care aceasta o străbate prin aer sau prin alt mediu omogen pînă cînd energia ei se reduce la cea a agitației termice.

Legile deplasărilor radioactive în cazul emisiei particulelor α și β au fost stabilite de K. Fajans, F. Soddy și A. Russel (1913).

Un element Y care ia naștere printr-o dezintegrare α avînd forma :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{y} + {}^{4}_{2}\alpha \qquad (3.71) $$

se găsește în sistemul periodic cu două grupe mai la stînga decît elementul X din care rezultă (Ex. ${}^{210}_{84}\mathrm{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{4}_{2}\alpha$.)

În cazul dezintegrărilor β sînt două situații, după cum se expulzează electroni (negatoni) :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} \qquad (3.72) $$

$$ \mathrm{n} \rightarrow p + \mathrm{e}^{-} $$

$$ (\mathrm{Ex}: {}^{32}_{15}\mathrm{P} \rightarrow {}^{32}_{16}\mathrm{S} + \mathrm{e}^{-}) $$

sau pozitroni :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A}_{Z-1}\mathrm{Y} + {}^{0}_{1}\mathrm{e} $$

$$ \mathrm{p} \rightarrow \mathrm{n} + \mathrm{e}^{+} \qquad (3.73) $$

$$ (\mathrm{Ex}: {}^{10}_{6}\mathrm{C} \rightarrow {}^{10}_{5}\mathrm{B} + \mathrm{e}^{+}) $$

În primul caz, cînd desfășurarea procesului are loc conform relației (3.72) numită dezintegrare β^{-}, noul element format se deplasează în sistemul periodic cu o grupă mai spre dreapta față de elementul din care

Scanned with OKEN Scanner

provine, în timp ce pentru dezintegrările β^+ care au loc conform relației (3.73), elementul nou creat se deplasează în sistem cu o grupă mai spre stînga. Acest din urmă caz este similar cu captura K.

Prin captura K se definește fenomenul de „absorbție" a unuia din cei doi electroni $(1S)^2$ ai atomului de către un nucleu în stare de excitație, fenomen care se desfășoară conform relației:

$$\begin{gathered} {}^{A}_{2}\mathrm{Y} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^{-} \rightarrow {}^{A}_{2-1}\mathrm{Y} — \\ \mathrm{p} + \bar{\mathrm{e}} \rightarrow \mathrm{n} \\ {}^{7}_{4}\mathrm{Be} + \mathrm{e}^{-}_{\gamma} \rightarrow {}^{7}_{3}\alpha_i \end{gathered} \tag{3.74}$$

Emisia de radiații γ denumită impropriu dezintegrare γ nu modifică decît starea energetică a nucleului, prin emiterea de raze γ, trecîndu-se de la un nucleu excitat la unul stabil, compoziția de particule rămînînd aceeași; prin urmare, poziția elementului în tabelul lui Mendeleev nu variază, nucleul reactant și nucleul produs de reacție fiind izomere.

$$ {}^{Z}_{A}\mathrm{Y}_{\text{excitat}} \rightarrow {}^{Z}_{A}\mathrm{Y}_{\text{stabil}} + \text{energie} \tag{3.75}$$

Prin urmare, reacția generală a unei dezintegrări radioactive se poate scrie:

$$A \rightarrow M + m + n + \ldots \tag{3.76}$$

deci similar cu o reacție de ordinul I (v. cap. 14).

După un interval de timp, la un moment t, concentrația nucleelor inițiale A notate $[A]$ se micșorează, apărînd o cantitate nuclee de specie M — a căror concentrație la timpul t este $[M]$ și emițîndu-se particulele m, n, ...

Valoarea acestor concentrații este independentă de orice factor extern, fiind determinată doar de condițiile interne sistemului, de condițiile nucleare.

Viteza de desfășurare a acestei reacții este:

$$\frac{\mathrm{d}\,[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -\lambda\,[\mathrm{A}] \tag{3.77}$$

în care λ se numește constantă de dezintegrare, avînd valori specifice fiecărei specii nucleare. Cu cît valoarea lui λ este mai mare, cu atît radioactivitatea scade mai repede.

Prin integrarea relației (3.77) se obține legea dezintegrării radioactive:

$$[A] = [A_0]\,\mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{3.78}$$

în care $[A_0]$ reprezintă concentrația nucleelor radioactive la momentul inițial, iar $[A]$ concentrația acestora la momentul t.

Scanned with OKEN Scanner

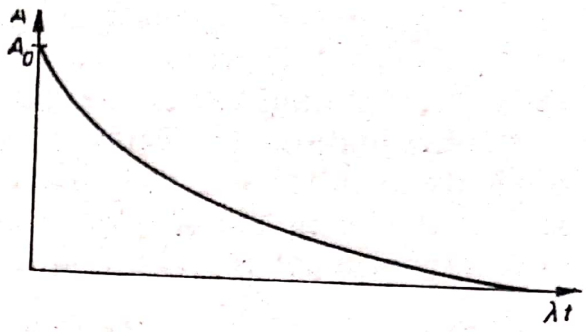


Fig. 3.12. Legea dezintegrărilor radioactive.

Reprezentarea grafică a acestei legi este arătată în fig. 3.12.

Legea dezintegrărilor radioactive are un caracter statistic, în sensul că nu poate fi determinat momentul dezintegrării unui nucleu, neputînd furniza informații asupra comportării individuale a nucleelor, ci arată doar evoluția întregului ansamblu, fără a exclude posibilitatea ca unii indivizi să dispară imediat, iar alții să aibă o viață foarte lungă.

Inversul constantei de dezintegrare $1/\lambda$ are dimensiunile unui timp și *este cunoscută sub numele de viața medie statistică a nucleelor unui element radioactiv.*

Pentru a caracteriza durata de existență a elementelor radioactive s-a introdus noțiunea de *perioadă de înjumătățire* $\tau^1/_2$ reprezentînd *timpul în care numărul nucleelor radioactive scade la jumătate din valoarea inițială.*

Prin urmare, introducînd în relația (3.78) valoarea $[A] = \frac{1}{2}\ [A_0]$ se obține:

$$\frac{[A_0]}{2} = [A_0]\, e^{-\lambda \tau^1/_2}$$

sau:

$$-\lambda \tau^1/_2 = \ln \frac{1}{2}$$

conducînd la:

$$\tau^1/_2 = \frac{0{,}693}{\lambda} \qquad (3.79)$$

Timpul de înjumătățire fiind funcție de λ are, de asemenea, un caracter probabilistic.

Numărul de nuclee care se dezintegrează în unitatea de timp se numește activitatea — Λ — și are valoarea:

$$\Lambda = \lambda\ [A], \qquad (3.80)$$

avînd ca unitate de măsură dezintegrarea pe secundă, în mod practic utilizîndu-se multiplul său — *curie* (1 curie = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ dez.).

Scanned with OKEN Scanner

Dezintegrarea nucleară se datorește tendinței nucleelor de a trece în stări de energie cît mai joasă, deci procesul de dezintegrare este posibil doar în cazul unui bilanț energetic favorabil, din care să reiasă că energia nucleului înainte de dezintegrare este mai mare decît suma energiilor nucleului rezultat și a particulei emise. Notînd cu M_i respectiv M_f — masele nucleelor inițial și final și cu m_p — masa particulei emise, bilanțul energetic al reacției trebuie să fie de forma :

$$(M_f + m_p)\, c^2 - M_i c^2 < 0 \tag{3.81}$$

Rezultă că dezintegrările cu emisie de protoni sau neutroni sînt foarte puțin probabile, iar emisia particulei α este îndeplinită doar de nucleele grele cu $A \geqslant 209$.

În cazul dezintegrării β^- și β^+ energia particulelor emise prezintă un spectru continuu spre deosebire de dezintegrarea α . Această neconcordanță ce pare a contraveni cuantificarea energiei nucleului a fost explicată de W. P a u l i (1931) care a emis ipoteza că în decursul reacției apare încă o particulă — neutrino — despre care s-a arătat că are masa de repaus și sarcina nulă. Prin urmare, ecuațiile corecte ale dezintegrărilor β^- și β^+ sînt :

$$^1_0n \rightarrow {}^1_1p + {}^0_1e + \nu \tag{3.82}$$

și

$$^1_1p \rightarrow {}^1_0n + {}^0_1e + \nu \tag{3.83}$$

Energia transformărilor se împarte între electron, respectiv pozitron și neutrino, energia ce revine celor dintîi putînd să varieze între zero și valoarea maximă, deci generînd un spectru continuu de energii, spectru ce are o valoare limită determinată de felul speciei nucleare.

Spectrul radiațiilor γ este discret, energia acestora fiind egală cu diferența energetică între nivelul excitat și fundamental.

Serii radioactive. Constatarea făcută de cercetători, prin care se arată că dintr-un element sînt generate prin dezintegrări succesive elemente noi, a condus la stabilirea unor serii sau familii radioactive, care leagă un număr mare de izotopi radioactivi, ai căror termeni finali sînt elemente stabile.

Seria radioactivă a uraniului (fig. 3.13) cuprinde elemente care iau naștere din uraniul obișnuit ($A = 238$, $Z = 92$) numit și U_I, pentru care $\tau_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^9$ ani, care prin dezintegrări succesive în decursul cărora se emit radiații α și β conduce la Ra_G, care este izotopul 206 al plumbului.

Cel mai important izotop din această serie este radiul ($A = 226$, $Z = 88$) avînd $\tau_{1/2} = 1590$ ani, a cărui viață, deși mai scurtă decît a

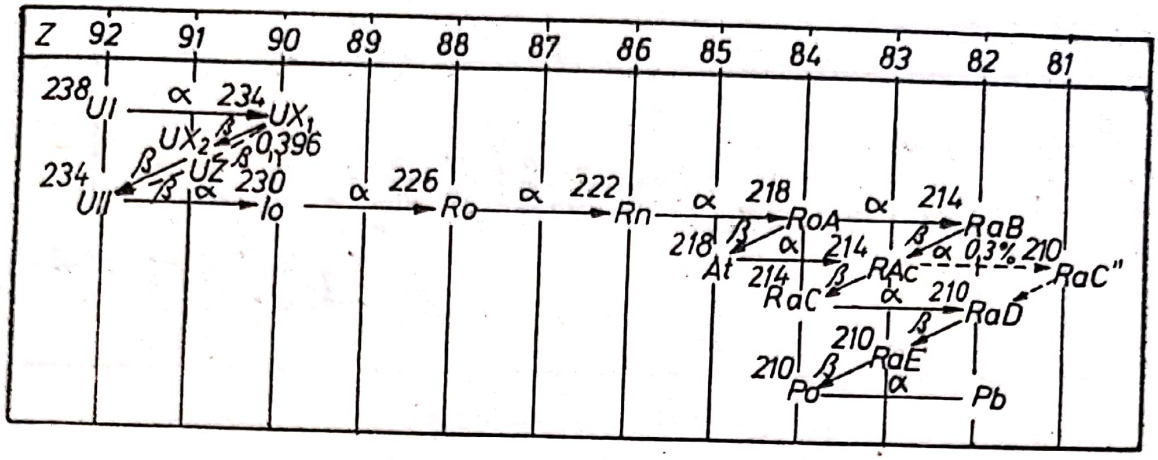


Fig. 3.13. Seria uraniului.

altor elemente anterioare (U_I, U_{II} și $_{10}$), este suficient de lungă pentru a-l face apt pentru unele utilizări practice.

Prin dezintegrarea α a acestuia se obține radonul sau emanația de radiu ($A = 222$, $Z = 86$), făcînd parte din grupa gazelor inerte. Elementele următoare au timp de înjumătățire mic.

Seria radioactivă a thoriului (fig. 3.14) are ca termen inițial thoriul obișnuit ($A = 232$, $Z = 90$), mai puțin radioactiv decît uraniul $\tau_{1/2} = 1{,}39 \cdot 10^{10}$ ani și ca termen final Th_D ($A = 208$, $Z = 82$), izotop al plumbului, stabil. Dintre termenii seriei se menționează un izotop al radonului, numit toran sau emanație de thoriu ($A = 220$, $Z = 86$) avînd însă un timp de viață scurt $\tau_{1/2} = 54{,}4$ s.

Seria radioactivă a actiniului (fig. 3.15) poartă acest nume deoarece s-a considerat că elementul inițial este actiniul ($A = 227$, $Z = 89$). Faptul că are o viață scurtă $\tau_{1/2} = 21{,}7$ ani și că se găsește în pehblendă într-o proporție constantă — 1 : 300 față de radiu, a condus la presupunerea că actiniul nu este elementul inițial al seriei. Prin cercetarea reziduurilor de pehblendă a fost descoperit proactiniul ($A = 231$, $Z = 91$) și mai tîrziu izotopul uraniului (numit actinouraniu) ($A = 235$, $Z = 92$) care

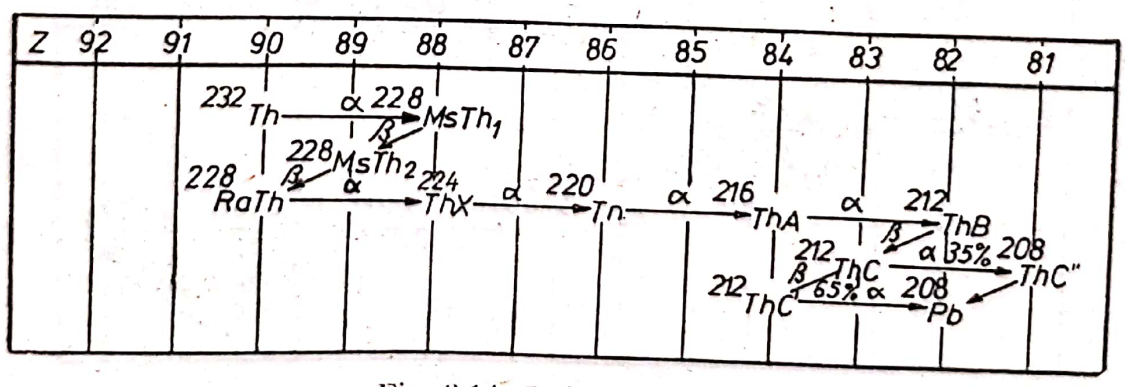


Fig. 3.14. Seria thoriului.

Fig. 3.15. Seria actiniului.

printr-o dezintegrare α generează U_Y ($A = 231$, $Z = 90$), iar acesta din urmă printr-o dezintegrare β conduce la proactiniu.

Termenul final, stabil, al seriei este Ac_D ($A = 207$, $Z = 83$) izotop al plumbului.

Urmărind valorile maselor atomice ale elementelor seriilor menționate, se constată că toate elementele familiei thoriului au caracteristic divizibilitatea acestor valori cu 4, seria putîndu-se numi $4n$, iar elementele seriei uraniului și actiniului au mase atomice corespunzătoare formulelor $4n + 2$, respectiv $4n + 3$.

Pornind de la această constatare, I r è n e J o l i o t C u r i e (1935) presupune existența unei serii radioactive $4n + 1$.

La început, capul acestei serii a fost considerat a fi uraniul ($A = 237$, $Z = 92$), cercetările ulterioare arătînd însă că termenul inițial este neptuniul ($A = 237$, $Z = 93$), care se obține prin dezintegrarea β a plutoniului, generînd americiul, element ce suferă o dezintegrare α:

$$^{241}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow{\beta} {}^{241}_{95}\mathrm{Am} \rightarrow {}^{237}_{93}\mathrm{Np} \qquad (3.84)$$

Seria se încheie cu izotopul stabil al bismutului $^{209}_{83}Bi$ (fig. 3.16).

Fig. 3.16. Seria neptuniului.

Scanned with OKEN Scanner

În seriile radioactive apar bifurcații simple și bifurcații duble sau paralele ; în cazul celor din urmă, o fracțiune din element se transformă printr-o dezintegrare α, iar cealaltă fracțiune printr-o dezintegrare β.

Descoperirea radioactivității a dus la completarea tabelului lui Mendeleev cu o serie de elemente ce nu se găsesc libere în natură, dar apar în cursul dezintegrărilor radioactive.

Reacții nucleare. Prima reacție nucleară a fost realizată de E. Rutherford (1919), care a constatat că la trecerea particulelor α, generate de dezintegrarea Ra_C, prin azot sau aer, apar pe un ecran fluorescent, pe lîngă scintilațiile caracteristice acestora și scintilații ale unor particule avînd energia mai mică, dar parcurs mai mare decît al radiațiilor α, particule ce s-au dovedit a fi protoni. Prezența protonilor se datorește reacției :

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$$

sau

$$^{14}_{7}N\ (\alpha,\ p)\ {}^{17}_{8}O \qquad (3.85)$$

Prin urmare, prin reacție nucleară se înțelege transformarea nucleară rezultată din ciocnirea unei particule de energie suficient de mare cu un nucleu.

Energia unei reacții nucleare se determină comparînd masele izotopilor, masele electronilor eliminîndu-se reciproc atunci cînd se face diferența maselor atomilor celor doi membri ai reacției

Ex. : pentru reacția (3.85)

$$\Delta M = 14{,}0031 + 4{,}0026 - 16{,}9991 - 1{,}0078 = -0{,}00121 \text{ uraniu}$$

Deoarece unei unități de masă atomică îi corespunde energia 931 MeV, rezultă :

$$E = -0{,}00121 \cdot 931 = -10{,}3 \text{ MeV}$$

Prin urmare, reacția (3.85) este endoenergetică, energia minimă a particulei α necesară pentru declanșarea reacției fiind 1,03 MeV. Dezintegrarea artificială a nucleelor se poate realiza cu ajutorul particulelor α, protonilor, deutronilor, neutronilor, fotonilor, electronilor, mezonilor și altor ioni mai grei.

Se dau mai jos cîteva exemple de reacții nucleare :

a) *dezintegrarea prin particule* α :

$$^{19}_{9}F\ ({}^{2}_{4}\alpha,\ {}^{1}_{1}p)\ {}^{22}_{10}Ne \qquad (3.86)$$

$$^{23}_{11}Na\ ({}^{4}_{2}\alpha,\ {}^{1}_{1}p)\ {}^{26}_{12}Mg \qquad (3.87)$$

Scanned with OKEN Scanner

b) *dezintegrarea prin protoni* :

$$^{19}_{9}F\ (^{1}_{1}p,\ ^{0}_{0}\gamma)\ ^{20}_{10}Ne \tag{3.88}$$

$$^{19}_{9}F\ (^{1}_{1}p,\ ^{4}_{2}\alpha)\ ^{16}_{8}O \tag{3.89}$$

c) *dezintegrări prin deutroni* :

$$^{14}_{7}N\ (^{1}_{2}D,\ ^{4}_{2}\alpha)\ ^{12}_{6}C \tag{3.90}$$

$$^{14}_{7}N\ (^{1}_{2}D,\ ^{1}_{1}p)\ ^{15}_{7}N \tag{3.91}$$

d) *dezintegrări prin neutroni* :

$$^{10}_{5}B\ (^{1}_{0}n,\ ^{4}_{2}\alpha)\ ^{7}_{3}Li \tag{3.92}$$

$$^{14}_{7}N\ (^{1}_{0}n,\ ^{1}_{1}p)\ ^{14}_{6}C \tag{3.93}$$

e) *dezintegrări prin fotoni* :

$$^{65}_{29}Cu\ (^{0}_{0}\gamma,\ ^{1}_{0}n)\ ^{64}_{29}Cu \tag{3.94}$$

$$^{109}_{47}Ag\ (^{0}_{0}\gamma,\ ^{8}_{3}Li)\ ^{101}_{44}Rn \tag{3.95}$$

f) *dezintegrări prin electroni* :

$$^{9}_{4}Be\ (^{0}_{-1}e,\ ^{1}_{0}n\ ^{0}_{-1}e)\ ^{8}_{4}Be \tag{3.96}$$

Fisiune și difuziune nucleară. Dintre aceste dezintegrări, o deosebită importanță o prezintă un anumit tip de reacție cu neutroni, numită *fisiune* avînd drept caracteristică *descompunerea nucleului bombardat în două sau mai multe nuclee noi de mase apropiate numite fragmente de fisiune.* În cursul ei se emit și o serie de particule ușoare.

Reacția de fisiune nucleară se poate genera doar în cazul nucleelor grele, prezentînd un grad mare de instabilitate datorită numărului mare de protoni pe care îi conțin.

Prima reacție de fisiune a fost generată de E. Fermi (1934), care a obținut prin bombardarea uraniului ($Z = 92$) natural format dintr-un amestec de $^{238}U = 99{,}3\%$ cu $^{235}U = 0{,}7\%$ cu neutroni lenți două noi elemente bariul ($Z = 56$) și kriptonul ($Z = 36$). În cursul reacției se emit o serie de noi particule și se degajă o cantitate însemnată de energie.

Dintre izotopii uraniului numai $^{235}_{92}U$ suferă reacția de fisiune, $^{238}_{92}U$ captînd neutroni lenți trecînd în $^{238}_{92}Np$.

Procesul de fisiune al nucleului poate decurge după diferite reacții, pentru produșii de fisiune ai $^{235}_{92}U$ identificîndu-se toate elementele posibile cu numere atomice variind de la 30 (Zn) la 64 (Gd) și mase atomice între 72—60, cea mai mare abundență avînd-o nucleele cu masele 90—100 și 135—145.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu :

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{92}_{36}Kr + {}^{141}_{56}Ba + 2{}^{1}_{0}n \qquad (3.97)$$

$$^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{140}_{54}Xe + {}^{93}_{38}Sr + 3\ {}^{1}_{0}n \qquad (3.98)$$

Posibilităţile multiple de rupere a nucleului se pot explica pe baza modelului picăturii descris anterior. Emiterea de neutroni în urma procesului de fisiune se datoreşte faptului că pentru nucleele medii rezultate, raportul dintre neutroni şi protoni este mai mic decît cel corespunzător elementului iniţial. Excesul de neutroni al produşilor de reacţie determină radioactivitatea acestora.

S-a arătat că energia totală de legătură are valorile cele mai mari, deci conferă o stabilitate maximă, pentru elementele aflate la mijlocul tabelului lui Mendeleev.

În cazul reacţiilor de fisiune nucleară se constată că produşii de reacţie sînt tocmai elementele din această zonă. Prin urmare, în ultimă instanţă, reacţiile de fisiune sînt generate de tendinţa nucleelor cu o stabilitate mai mică de a trece în nuclee cu un grad de stabilitate superior, în cursul acestei reacţii eliberîndu-se o mare cantitate de energie, care se repartizează între fragmentele de fisiune şi particulele emise.

O altă sursă importantă de energie o constituie *reacţiile de fuziune prin care două nuclee uşoare cu un grad redus de stabilitate se unesc generînd un nucleu mediu, a cărui energie de legătură pe nucleon este mai mare decît cea a nucleelor reactante, deci mai stabil.*

Energia soarelui şi a stelelor se datoreşte tocmai acestor reacţii de fuziune.

Dintre reacţiile de fuziune se menţionează cele mai frecvente ca fiind :

$$^{1}H + {}^{1}H = {}^{2}D + \beta$$

$$^{2}D + {}^{1}H = {}^{3}He$$

$$^{3}H + H = {}^{4}He$$

$$^{12}C + {}^{1}H = {}^{13}N$$

$$^{15}N + {}^{1}H = {}^{12}C + {}^{4}He$$

Reacţiile nucleare reprezintă deci o sursă însemnată de energie, avînd multiple aplicaţii atît din punct de vedere practic în domeniul tehnicii, cît şi din punct de vedere ştiinţific prin contribuţia pe care o aduc la elucidarea problemelor complexe ale microcosmosului.

Scanned with OKEN Scanner

4. SISTEMUL PERIODIC DE CLASIFICARE A ELEMENTELOR

4.1. SCURT ISTORIC

Adoptarea noțiunii de element pentru oxigen, azot, hidrogen, sulf, fosfor, carbon și alte 17 metale de către A. L. Lavoisier, elaborarea legilor generale ale chimiei, introducerea unor noțiuni ca cea de atom, moleculă, masă atomică și masa moleculară demonstrează că la începutul secolului al XIX-lea chimia putea fi considerată ca o știință formată, posedînd un bagaj important de cunoștințe. Datorită multitudinii de date acumulate și a ritmului deosebit de alert pe care-l are în această perioadă, se face din ce în ce mai imperios simțită necesitatea unei sistematizări, a unei clasificări din care să se poată avea în vedere aspectul general al proprietăților elementelor și care, totodată, să ofere posibilitatea de a prevedea anumite comportări ale substanțelor.

Prima încercare de clasificare a elementelor aparține lui G. de Morreau care le divide în metale și nemetale ; pe baza teoriei sale electrochimice, Berzelius (1819) reia această clasificare împărțind elementele în electropozitive și electronegative, elementele tipice pentru aceste categorii fiind potasiul, respectiv oxigenul, trecerea dintre ele făcîndu-se prin hidrogen considerat neutru.

J. W Döbereiner (1817) semnalează existența unor triade :

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I,

Scanned with OKEN Scanner

în care elementele componente au proprietăţi chimice mult asemănătoare pe de o parte, iar pe de altă parte, introduce pentru prima oară în istoria chimiei ideea unei corelaţii masa atomică—proprietăţi şi posibilităţile de clasificare ce decurg din aceasta. Astfel el arată că masa elementului din mijlocul triadei este aproximativă egală cu media aritmetică a masei celorlalte două elemente. În prezent această idee prezintă numai un interes istoric, totuşi merită a fi semnalată datorită implicaţiilor pe care le-a avut în perioada respectivă.

J. B. Dumas (1835) clasifică elementele nemetalice în mai multe grupe : prima grupă conţinînd halogenii (elementele care formează acizi prin combinare în părţi egale a elementului respectiv cu hidrogenul), cea de-a doua fiind formată din oxigen, sulf şi seleniu, a treia din azot, fosfor şi arsen, iar a patra din bor, siliciu şi carbon. J. B. Dumas şi Leussen (1857) reiau ideea de clasificare a lui Döbereiner şi indică circa 20 de triade în care elementele de mijloc au proprietăţi intermediare între cele ale elementelor marginale.

Prima formă a periodicităţii elementelor aparţine lui A. E. B. de Chancourtois (1883) care a aşezat elementele în ordinea crescîndă a maselor atomice pe o linie de spirală în jurul unui cilindru, formînd perioade de 16 elemente.

L. Mayer (1864) formează şase grupe de elemente din a căror comportare ajunge la concluzia că trebuie să existe o corelaţie între proprietăţile acestora şi masele atomice, pe care însă nu reuşeşte să o găsească.

I. A. R. Newlands (1864) propune o clasificare conform căreia elementele aşezate în ordinea greutăţilor lor atomice se împart în şapte grupe numite de el „octave" prin analogie cu scara notelor muzicale. Deşi numerotarea consecutivă blochează posibilitatea descoperirii de noi elemente şi uneori există cîte două elemente pe acelaşi loc, periodicitatea nerespectîndu-se în tot sistemul şi unele elemente fiind aşezate în locuri nepotrivite, octavele lui Newlans conturează ideea periodicităţii proprietăţilor chimice funcţie de masa atomică.

4.2. LEGEA PERIODICITĂŢII, SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Pe baza unui studiu sistematic al relaţiilor dintre masele atomice şi proprietăţile elementelor, în special valenţa acestora, D. I. Mendeleev (1869) descoperă *legea periodicităţii* pe care o formulează astfel : *„Proprietăţile elementelor sînt funcţie de masa atomică"*. Odată enunţată această

Scanned with OKEN Scanner

lege, Mendeleev propune inițial un tabel al elementelor format din 17 coloane. Ulterior (1871), el regrupează elementele din perioadele lungi pe două rînduri și introduce o a opta coloană, obținînd un tabel într-o formă mai simplă (tabelul 4.1.).

Tabelul 4.1

Tabelul lui Mendeleev

Grupa / Șirul	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	H							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	—	Ti	V	Cr	Mn	Fr Co Ni
5	Cu	Zn	—	—	As	Se	Br	Ru Rh Pd
6	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		
7	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
8	Cs	Ba	La	Ce	—	—	—	— — —
9	—	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os Ir Pt
11	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
12	—	—		Th	—	U	—	— — —

Menționăm că s-au mai propus și alte sisteme de clasificare periodică a elementelor Astfel, S o d d y propune o clasificare elicoidală foarte curioasă, H a r k i n s a aranjat elementele urmînd o elice în spațiu, cu pas variabil. În sistemul E r d m a n și K ö t h e r, elementele sînt așezate pe o spirală foarte regulată, care este tăiată de zece diametre. Elementele asemănătoare se găsesc așezate pe aceeași rază.

Pentru sistematizarea elementelor, Mendeleev consideră drept principal criteriu *periodicitatea proprietăților*, în tabelul său apărînd 17 elemente ale căror mase atomice nu respectă ordinea crescătoare. Pentru o parte din ele, recalcularea maselor atomice a readus ordonarea în tabel, rămînînd însă inversiunile Ar—K, Te—I, Co—Ni. După elucidarea problemelor legate de structura atomului, s-a arătat că *proprietățile elementelor sînt funcție de numărul atomic*, deci și aceste „anomalii“ au dispărut.

Pentru unele elemente pentru care nu se cunoștea decît echivalentul chimic, poziția în sistem a fost definitivată odată cu determinarea masei atomice. Astfel, inițial beriliului, datorită unor asemănări în comportare cu aluminiul, i se atribuia valența 3 ; cunoscînd fiind echivalentul său de 4,55, masa atomică ar fi fost 13,65, deci între carbon și azot ; prin urmare, era o imposibilitate integrarea sa în sistemul periodic. Admițînd valența 2, masa atomică corespunzătoare are valoarea 9,10, ceea ce conduce la o așezare a beriliului între litiu și bor, căsuță ce se află necom-

Scanned with OKEN Scanner

pletată în tabel. Cercetările ulterioare au demonstrat corectitudinea acestui amplasament, valoarea masei atomice a beriliului pe baza determinării directe a densității de vapori a clorurii de beriliu fiind 9,02.

Pentru a respecta periodicitatea proprietăților elementelor, Mendeleev a lăsat o serie de căsuțe din tabel necompletate, prevăzînd existența unor noi elemente ce au fost descoperite ulterior. Astfel, Mendeleev a indicat existența elementului cu număr de ordine 21 pe care-l numește ekabor, descoperit de N i l s o n (1879) și numit scandiu, a ekaaluminiului cu număr de ordine 31-a cărui existență este semnalată de L e c o q de B o i s b a u d r a n (1875) — care-l numește galiu, a ekasiliciului cu număr de ordine 32, descoperit de C. W i n k l e r (1886) și numit germaniu etc.

Sistemul periodic al elementelor inițiat de Mendeleev și perfecționat de Bohr și Necrasov, prezintă astăzi șapte perioade orizontale.

Pe verticală sînt 8 grupe principale.

Între grupele a doua și a treia principală, în perioadele 4—7 se intercalează cîte zece elemente tranziționale.

Se numesc elemente tranziționale elementele de perioadele 4—7 ce completează cu electroni un substrat de tip *d* anterior. Pe un substrat de tip *d* fiind posibili 10 electroni, pentru fiecare din aceste perioade vor exista încă 10 elemente. Elementele tranziționale avînd ultimul strat electronic identic, au proprietăți fizico-chimice foarte apropiate.

După primul element tranzitorial al perioadei a 6-a se intercalează o nouă serie de elemente — lantanidele.

Se numesc lantanide elementele tranziționale ale perioadei a 6-a ce urmează după lantan, de la ceriu și pînă la lutețiu și care completează cu electroni substratul *4f* anterior. Pe un substrat de tip *f* fiind posibili 14 electroni, vor fi lantanide. Lantanidele, avînd ultimele două straturi electronice identice, au proprietăți fizico-chimice foarte apropiate.

În perioada a 7-a, după primul element tranzițional — actiniul — urmează seria actinidelor. Se numesc actinide elementele tranziționale din perioada a 7-a ce urmează după actiniu, de la thoriu și pînă la lawrenciu, ce completează cu electroni substratul *5f* anterior. Pe un substrat de tip *f* fiind posibili 14 electroni vor exista 14 actinide. Actinidele, avînd ultimele două straturi electronice identice, au proprietăți fizico-chimice foarte apropiate.

Împărțind sistemul periodic al elementelor printr-o diagonală ce trece prin bor, siliciu, arsen, telur, ruteniu, se regăsește clasificarea lui G. d e M o r r e a u și B e r z e l i u s în metale — aflate în partea stîngă jos și nemetale — în partea dreaptă sus a tabelului.

Pe baza construcției straturilor electronice, s-a întocmit forma modernă a sistemului periodic, ca în tabelul 4.2.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul astfel întocmit, cuprinde același număr de perioade și 32 de șiruri verticale, grupate în 3 mari diviziuni.

Prima mare diviziune cuprinde elementele din blocul *s* și *p*, la care completarea straturilor electronice cu un singur electron se face în stratul exterior. A doua și a treia diviziune cuprinde elementele la care completarea straturilor cu electroni se face în stratul penultim și antepenultim — adică elementele din așa-zisul bloc *d* și *f*. La elementele din blocul *s* și *p* revin periodic proprietăți fizice și chimice, datorită completării ultimului strat cu *electronul distinctiv*.

Ținînd seama de structura învelișului de electroni ale atomilor neutri, I. Thomson și N. Bohr au întocmit un sistem periodic (fig. 4.1) în care se păstrează împărțirea în grupe principale și secundare a lui Mendeleev.

Elementele cu proprietăți chimice asemănătoare, elemente analoge, formează o serie omologă și sînt unite printr-o linie continuă. Elementele blocului *d* și *f* sînt încadrate în chenar simplu sau dublu.

În mod similar, pornind de la aceleași considerente electronice, B. V. Necrasov a întocmit un sistem periodic de forma prezentată în fig. 4.2.

Din studiul elementelor din grupele principale și secundare la diferite stări de valență, Necrasov a observat existența unor analogii perfecte

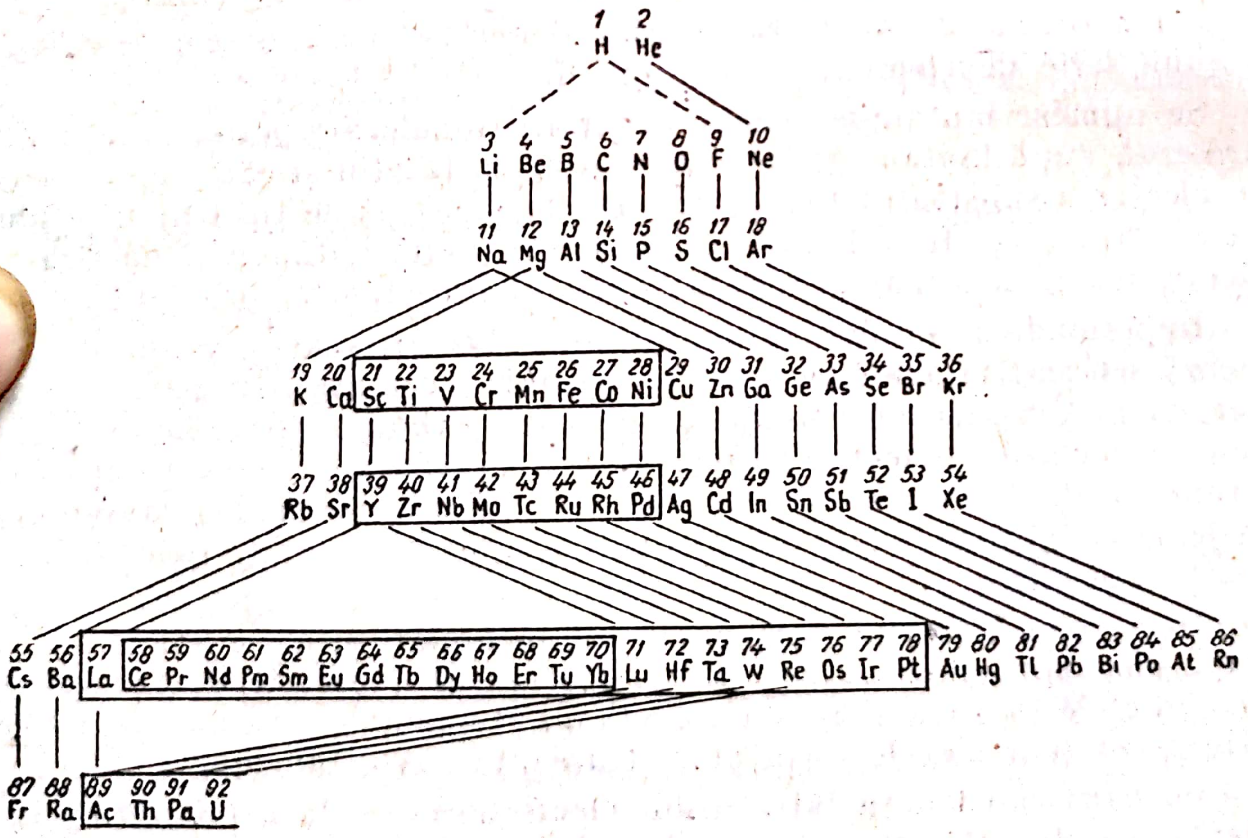


Fig. 4.1. Sistemul periodic al elementelor (după Bohr).

Scanned with OKEN Scanner

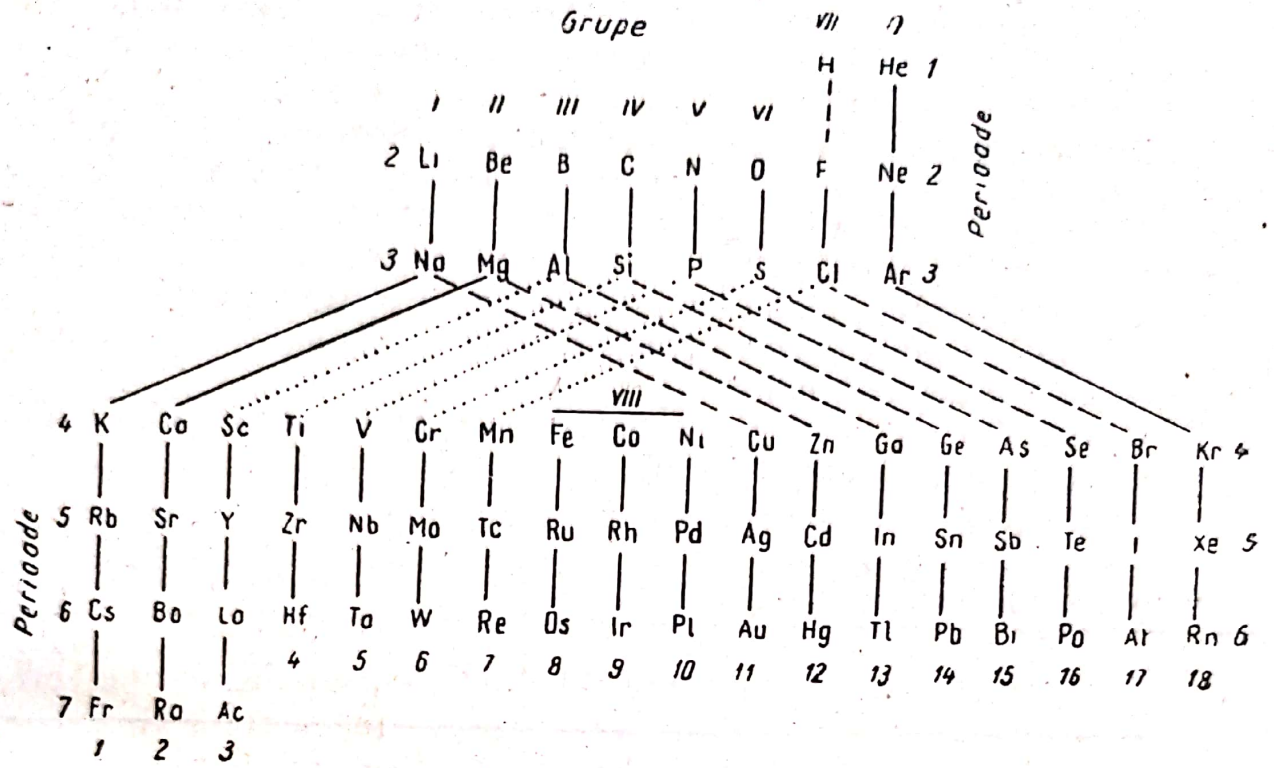


Fig. 4.2. Sistemul periodic al elementelor (după Nekrasov).

şi unele imperfecte. Cele perfecte se întîlnesc la elementele din perioadele mari care au aceeaşi structură electronică la toate valenţele posibile în aceeaşi grupă.

Analogii imperfecte a constatat la elementele care au aceeaşi structură electronică la anumite valenţe.

În figură, elementele cu analogii perfecte sînt legate cu linii pline, iar celelalte prin linii întrerupte.

4.3. PROPRIETĂŢI GENERALE ALE ELEMENTELOR ŞI PERIODICITATEA LOR

Încercînd o clasificare a proprietăţilor elementelor funcţie de caracterul periodic se disting două feluri de proprietăţi.

— *proprietăţi periodice chimice* (valenţă, caracter electro-chimic, aciditate sau bazicitate, căldură de formare) *şi fizice* (densitate, volum atomic, rază atomică, rază ionică, potenţial de ionizare, punct de topire, punct de fierbere, spectru optic, proprietăţi magnetice);

— *proprietăţi neperiodice* (masa atomică, spectru de radiaţii X).

Scanned with OKEN Scanner

Formarea unor combinații ale unui element cu alte elemente depinde în mod direct de capacitatea de combinare a elementului respectiv, proprietate numită valență.

Valența maximă a elementelor cu excepția celor din subgrupa I secundară (care pot fi și bi- și tri-valente) și a celor din grupa a VIII-a (unele dintre ele nu ating în nici o combinație valența opt), este dată de numărul grupei din sistemul periodic. Între elementele care au valența maximă șapte și cele din perioada următoare, a căror valență maximă este unu, se află situate gazele inerte, care după cum le indică și numele nu formează combinații chimice.

În tabelul 4.3 sînt prezentate formulele generale ale combinațiilor elementelor cu hidrogenul, fluorul și oxigenul.

Tabelul 4.3

Formulele generale ale combinațiilor elemntelor cu hidrogenul, fluorul și oxigenul

Grupa	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Combinații cu hidrogenul	RH	RH_2	RH_3	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—
Combinații cu fluatul	RF	RF_2	RF_3	RF_4	RF_5	RF_6	RF_7	RF_8
Combinații cu oxigenul	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4

Se observă că valența elementelor față de hidrogen crește de la extremități către centrul sistemului periodic, valoarea maximă — 4 — înregistrîndu-se pentru elementele grupei a IV-a. Valența față de hidrogen pentru elementele grupelor I—IV este dată de numărul grupei, iar pentru elementele grupelor V—VII este egală cu 8 minus numărul grupei.

În combinație cu florul și oxigenul, elementele își respectă valența maximă, dată de numărul grupei. R. A b e g g (1904) arată că suma valenței unui element în raport cu hidrogenul și cu oxigenul este egală cu opt.

În multe din combinațiile lor, elementele nu ating starea de valență maximă. Numărul valențelor unui element crește uneori în grupă de sus în jos. O serie de elemente formează combinații în trepte de valență diferite, aceasta datorîndu-se participării electronilor de pe substraturile interioare la formarea legăturilor chimice (v. cap. 5). În acest sens, un exemplu îl constituie combinațiile molibdenului cu clorul — $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_5$— și florul — MoF_6.

Problema valenței elementelor, respectiv a formării legăturilor chimice va fi dezbătută pe larg în cadrul capitolului următor.

Scanned with OKEN Scanner

Prin caracterul electrochimic al unui element se înțelege tendința acestuia de a ceda sau a accepta electroni de la alte elemente pentru a forma combinații chimice. Elementele care au caracter electronegativ, înțelegîndu-se prin aceasta acele elemente care au capacitatea de a accepta electroni, se găsesc în partea dreaptă sus a sistemului periodic, în timp ce elementele cu caracter electropozitiv, acelea care au tendința de a ceda electroni sînt situate în partea stîngă jos a sistemului periodic.

Din aceasta apare evident faptul că împărțirea inițială a elementelor în nemetale și metale avea drept criteriu tocmai caracterul electrochimic al acestora, chiar dacă în perioada respectivă noțiunile de *electropozitivitate și electronegativitate* nu erau clarificate.

Electronegativitatea crește în perioadă de la stînga la dreapta datorită creșterii sarcinii pozitive a nucleului și, implicit, a forței de atracție pe care acesta o exercită asupra electronilor în acest sens ; în cadrul aceleiași grupe, electronegativitatea elementelor scade de sus în jos, datorită fenomenului de ecranare pe care-l exercită creșterea numărului de straturi de electroni asupra forței de atracție a nucleului pentru electronii exteriori ai atomului respectiv. Prin urmare, elementul avînd caracterul electronegativ maxim va fi situat în extremitatea dreaptă sus a sistemului periodic, acesta identificîndu-se cu florul.

Electropozitivitatea elementelor, fiind proprietatea opusă electronegativității, va scădea în perioadă de la dreapta la stînga și va crește în grupă de sus în jos ; elementul cel mai electropozitiv este franciul, situat în extremitatea dreaptă jos a tabelului lui Mendeleev.

Definirea caracterului electrochimic pentru elementele situate la mijlocul sistemului periodic este o problemă relativă, întrucît la acestea caracterul electric atenuîndu-se, ele vor adopta o polaritate fie pozitivă, fie negativă, după cum elementele cu care să combină au caracter electronegativ, respectiv electropozitiv. Neutralizarea lor electrică se manifestă în tendința de a forma compuși covalenți.

Cele stabilite anterior se aplică în mod riguros elementelor din grupele principale, întrucît elementele tranziționale, datorită configurațiilor electronice deosebite pe care le au, manifestă o serie de abateri de la aceste reguli ; astfel, aurul are, contrar prevederilor, un caracter mai puțin electropozitiv decît cuprul.

Caracterul acid este indicat de tăria (măsurabilă prin gradul de ionizare) hidracizilor pe care îi formează elementele respective, iar caracterul bazic — prin tăria (respectiv gradul de ionizare) hidroxizilor elementelor. Se observă strînsa dependență dintre electronegativitatea și aciditatea, respectiv electronegativitatea și bazicitatea elementelor. Prin urmare, aciditatea crește în perioadă de la stînga la dreapta și scade de sus în jos, iar bazicitatea scade în perioadă de la dreapta la stînga și crește de

Scanned with OKEN Scanner

sus în jos, reguli ce sînt valabile, însă numai pentru elementele din grupele principale.

În cazul compușilor unui element la stări de valență diferite, combinațiile în care elementul are valența inferioară au un caracter bazic, iar cele corespunzătoare stării superioare de valență au caracter acid.

Căldurile de formare pe lăgătură pentru oxizii caracteristici elementelor cresc de la elementele grupei I la cele ale grupei a II-a pentru ca apoi să înregistreze o scădere gradată în perioadă de la stînga la dreapta.

Căldurile de formare pe legătură ale oxizilor caracteristici elementelor grupei I scad în grupă de sus în jos, în timp ce pentru elementele grupei a VI-a se înregistrează o creștere a acestor valori de sus în jos în grupa respectivă.

Pentru perioadele 2, 3, 4 respectiv 5, 6 valorile maxime ale căldurilor de formare pe legătură la oxizi au valori maxime pentru elementele grupei a II-a, respectiv a III-a, înregistrîndu-se o scădere a valorilor acestora în perioade de la stînga la dreapta, scădere ce devine din ce în ce mai lentă în sensul menționat. Elementele tranziționale au o comportare similară cu cele din grupele principale.

Căldurile de formare ale combinațiilor care conțin cationi cu învelișuri exterioare incomplete sau de 18 electroni au valori mai mici decît cele ale cationilor de tipul gazului inert cu aceeași sarcină și raza apropiată.

4.3.1. Proprietăți fizice periodice ale elementelor

Densitatea elementelor, reprezentînd masa unității de volum, este o proprietate fizică a elementelor cu un caracter aproximativ periodic (tabelul 4.4).

Elementele grupei I au cele mai mici densități, înregistrîndu-se o ușoară creștere a valorilor acesteia de sus în jos în grupă, iar densitățile cele mai mari sînt caracteristice elementelor din grupa a VIII-a, din partea de jos a sistemului. Construind grafic variația densității funcție de numărul atomic se va obține o curbă prezentînd șase minime corespunzătoare elementelor grupei I, maximele respective fiind reprezentate de valorile elementelor din dreapta perioadelor corespunzătoare.

Construind graficul variației volumului atomic al elementelor funcție de numărul de ordine, se obține o curbă ce prezintă o serie de maxime corespunzătoare valorii volumelor atomice ale elementelor din grupa I. În partea stîngă a maximului ramura descrescătoare este alcătuită din valorile volumelor atomice ale elementelor din perioada precedentă

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1.1

Densitatea elementelor solide și lichide (în $g \cdot cm^3$)

Perioada \ Grupa	1	2											3	4	5	6	7
1	H																H
2	Li 0,5	Be 1,8											B 2,3	C 2,2	N	O	F
3	Na 1,0	Mg 1,7											Al 2,7	Si 2,3	P 1,8	S 2,1	Cl
4	K 0,9	Ca 1,6	Sc 3,0	Ti 4,5	V 6,1	Cr 7,2	Mn 7,4	Fe 7,9	Co 8,9	Ni 8,9	Cu 9,0	Zn 7,1	Ga 5,9	Ge 5,3	As 5,7	Se 4,8	Br 3,1
5	Rb 1,5	Sr 2,6	Y 4,5	Zr 6,5	Nb 8,6	Mo 10,2	Tc 11,5	Ru 12,2	Rh 12,4	Pd 12,0	Ag 10,5	Cd 8,7	In 7,3	Sn 7,3	Sb 6,6	Te 6,2	I 4,9
6	Cs 1,9	Ba 3,5	La 6,2	Hf 13,1	Ta 16,6	W 19,3	Re 21,0	Os 22,6	Ir 22,5	Pt 21,5	Au 19,3	Hg 13,5	Tl 11,9	Pb 11,4	Bi 9,8	Po —	At —
7	Fr —	Ra 5,0	Ac —	Th 11,7	Pa 15,4	U 19,1											

După Metals Handbook 8 ed. vol. 1, 1961.

Scanned with OKEN Scanner

în ordinea : grupa 0, VIII, VII, VI, iar ramura stîngă descrescătoare cuprinde valorile volumelor atomice ale elementelor grupei II, III, IV din aceeași perioadă cu metalul alcalin. Elementele de la mijlocul sistemului periodic și metalele de tranziție au volume atomice mai mici.

Razele atomice au o periodicitate analoagă celei a volumelor atomice.

Razele ionice diferă de cele atomice. Valorile maxime le au razele atomilor gazelor rare și apoi razele anionilor monovalenți și bivalenți, ale căror valori sînt superioare celor ale atomilor respectivi. Razele cationilor sînt mai mici decît ale atomilor, deoarece prin trecere la stare de ion atomul respectiv a pierdut unul sau mai mulți electroni din învelișul electronic. Razele cationilor scad în perioadă de la stînga la dreapta, iar ale anionilor de la dreapta la stînga.

Tensiunea minimă, măsurată în electroni-volți, necesară pentru expulzarea unui electron dintr-un atom, numită potențial de ionizare este, de asemenea, funcție periodică de numărul de ordine.

Curba potențialelor de ionizare trasată în funcție de numerele atomice prezintă minime pronunțate corespunzătoare valorilor respective pentru metalele alcaline, înregistrează apoi creșteri progresive determinate de valorile potențialelor de ionizare ale elementelor înșiruite de la stînga la dreapta în perioadă și atinge valorile maxime pentru gazele inerte, după care coboară brusc la valorile potențialelor de ionizare ale metalelor alcaline din perioada următoare. Între potențialele de ionizare și reactivitatea chimică a elementelor există o legătură directă.

Alte proprietăți fizice periodice ale elementelor sînt punctele de topire și de fierbere. Valorile acestora cresc în perioadă de la extremități către centru. În subgrupele I—IV principale se înregistrează o scădere a acestor valori cu creșterea numărului atomic, pe cînd în subgrupele IV—VIII principale și în subgrupele secundare valorile punctelor de topire și fierbere cresc odată cu creșterea numărului atomic (tabelul 4.5).

Spectrele optice ale elementelor unei grupe au o serie de caracteristici comune prin care se deosebesc de cele ale elementelor din alte grupe.

Revenirea periodică a unor proprietăți la elementele aceleeași grupe permite prevederea comportării unui element avînd o poziție delimitată în tabel, funcție de proprietățile elementelor vecine.

Spectrele de radiații X ale elementelor obținute prin descărcări electrice în tuburi Crookes sau Coolidge al căror anticatod este confecționat din elementul respectiv sau o combinație a sa sînt caracteristice fiecărui element.

Electronii din tuburile de radiații X posedă o energie suficient de mare pentru a pătrunde în straturile interne de electroni ale atomilor, din care expulzează un electron, creînd un loc vacant. Tendința electronilor de a se afla într-o stare energetică mai stabilă generează tranziția

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4.5

Puncte de topire ale elementelor (în grade Celsius)

Grupa / Perioada	1	2											3	4	5	6	7	0
1	H −259																H −259	He —
2	Li 181	Be 1 277											B ~2 030	C 3 727	N −210	O −219	F −220	Ne −249
3	Na 98	Mg 650											Al 660	Si 1 410	P 44	S 119	Cl −101	Ar −189
4	K 64	Ca 838	Sc 1 539	Ti 1 668	V 1 900	Cr 1 875	Mn 1 245	Fe 1 537	Co 1 495	Ni 1 453	Cu 1 083	Zn 420	Ga 30	Ge 937	As 817	Se 217	Br −7	Kr −157
5	Rb 39	Sr 768	Y 1 509	Zr 1 852	Nb 2 468	Mo 2 610	Tc 2 130*a*	Ru ~2 500	Rh 1 966	Pd 1 552	Ag 961	Cd 321	In 156	Sn 232	Sb 630	Te 450	I 114	Xe −112
6	Cs 29	Ba 714	La 920	Hf 2 222	Ta 3 000	W 3 410	Re 3 180	Os 2 700*a*	Ir 2 454	Pt 1 769	Au 1 063	Hg −38	Tl 303	Pb 327	Bi 271	Po 254	At 302*a*	Rn −71*a*
7	Fr 27*a*	Ra 700	Ac ~1 050	Th 1 750	Pa 1 230*a*	U 1 132												

Cercurile mari și mici corespund unor valori corespunzătoare ale parametrului inidcat.

Scanned with OKEN Scanner

unui electron de pe stratul superior în locul electronului expulzat şi emiterea unei cuante $h\nu$.

Prin ocuparea locului rămas vacant prin îndepărtarea unui electron de pe stratul K, de electroni de pe stratele L, M, N sau O, ia naştere seria de linii a stratului K.

La elementele uşoare $Z \leqslant 10$ se observă o singură serie de linii, numită seria K, iar la elementele cu $Z > 10$ apar în continuare seriile L, M, N, O şi P. Liniile unei serii spectrale se notează cu α, β, γ etc. în ordinea crescîndă a frecvenţelor ν.

Moseley *(1913) a arătat că rădăcina pătrată a frecvenţei ν sau a numărului de undă $\bar{\nu}$ a unei linii din spectrul de radiaţii X al unui element este funcţie liniară de numărul atomic Z al elementului* :

$$\bar{\nu} = K\ (Z - \sigma)^2 \tag{4.1}$$

unde K este o constantă de proporţionalitate pentru toate seriile spectrale ($2{\cdot}47{\cdot}10^{15}$) iar σ este constanta de ecranare, a cărui valoare este determinată de numărul de electroni situaţi între nucleu şi nivelul de energie al electronului expulzat. Cu cît σ este mai mare, cu atît atracţia sarcinii pozitive Z a nucleului asupra acestui electron este mai mică, fiind necesară o energie mai mare pentru expulzarea sa. Prin urmare σ are o valoare constantă pentru toate liniile unei serii.

Analiza spectrelor de radiaţii X a arătat că frecvenţele liniilor din seriile ν_K, ν_L, ν_M etc. variază în raporturile :

$$\nu_K : \nu_L : \nu_M = \frac{1}{1^2} : \frac{1}{2^2} : \frac{1}{3^2},$$

iar liniile spectrelor de radiaţii X corespund ecuaţiei :

$$\bar{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \cdot (Z - \sigma)^2 \tag{4.2}$$

în care R este constanta lui Rydberg, iar $n = 1, 2, 3 \ldots$ şi $n_2 = n_1 + 1$, $n_1 + 2$, $n_1 + 3 \ldots$

Se observă imediat analogia dintre relaţiile (4.1) şi (4.2), din care rezultă valoarea constantei K :

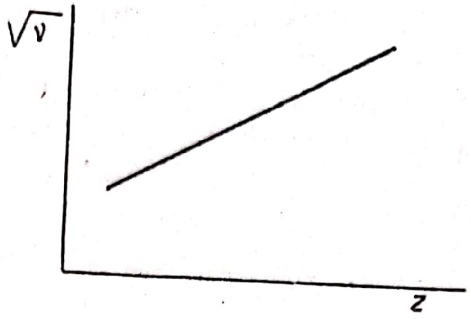
$$K = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \tag{4.3}$$

Frecvenţa aceleiaşi linii a unui element este deplasată faţă de aceeaşi linie a elementului următor spre valori mai mici.

Spectrul de radiaţii X al elementelor nu este o proprietate periodică, întrucît reprezintă o funcţie monotonă de numărul atomic.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 4.3. Variaţia numărului de undă în funcţie de Z.



Variaţia rădăcinii pătrate a numărului de undă $\sqrt{\nu}$ a liniei K a unui element funcţie de numărul atomic permite stabilirea locului unui element în sistemul periodic (fig. 4.3), constituind o metodă calitativă şi cantitativă de decelare a hafniului şi reniului.

Considerînd drept criteriu de clasificare a elementelor numărul atomic în locul masei atomice, deci modificînd formularea dată de Mendeleev *legii periodicităţii* enunţînd-o : *„Proprietăţile elementelor sînt funcţie periodică de numărul atomic“* dispar inversiunile Co—Ni, Ar—K, Te—I.

4.3.2. Legea periodicităţii şi structura învelişului de electroni

În cadrul capitolului referitor la structura atomului s-a arătat că numărul maxim de electroni de pe diferitele straturi electronice ale atomului este determinat de valorile numărului cuantic secundar. Numărul de electroni pe diferite straturi este prezentat în tabelul 4.6.

Tabelul 4.6

Numărul maxim de electroni pe straturi

Strat electronic	Numărul cuantil principal n	Numărul maxim de electroni	
		Total $= 2n^2$	pentru $l =$ 0 1 2 3 4
K	1	2	2
L	2	8	2 + 6
M	3	18	2 + 6 + 10
N	4	32	2 + 6 + 10 + 14
O	5	50	2 + 6 + 10 + 14 + 18

Numărul elementelor dintr-o perioadă este determinat de numărul maxim de electroni de pe straturi. Din această cauză, lungimea perioadelor sistemului lui Mendeleev este respectiv $2 \cdot 1^2$; $2 \cdot 2^2$; $2 \cdot 3^2$; $2 \cdot 4^2$ etc.

Proprietățile chimice periodice ale elementelor depind de configurația electronică a stratului exterior al atomului, configurație ce este de forma $ns^x np^y (x = 1,2,\ y = 1 \ldots 6$ iar $x + y =$ numărul grupei) în cazul elementelor din subgrupele principale, $(n-1)d^x n^y (x = 1 \ldots 10)\ y = 0,1)$ pentru elementele de tranziție și $(n-2)\ f^x (n-1)\ dns^2\ (x = 0 \ldots 14)$ în situația lantanidelor și actinidelor.

Trecerea de la o perioadă la alta este echivalentă cu adăugarea unui nou strat electronic.

Datorită existenței acestor modele electronice apare evident că două elemente pentru care valorile x și y vor fi identice, configurația stratului ultim electronic diferind doar prin valoarea numărului cuantic n, fac parte din aceeași grupă, manifestînd proprietăți periodice extrem de asemănătoare. *Se numesc elemente omoloage elementele care fac parte din aceeași grupă a sistemului periodic.* De exemplu, elementele crom, molibden, wolfram sînt omoloage, wolframul fiind omologul superior al celor-lalte două.

Prin urmare, toate proprietățile chimice enunțate anterior trebuie corelate și studiate pe baza configurației electronice a ultimului strat al atomului respectiv.

Apare deci evident că valența unui element este dată de numărul de electroni de pe ultimul strat electronic al acestuia ; întrucît acest număr este egal cu numărul grupei și crește de la stînga la dreapta în perioadă, valența față de oxigen va crește în același sens. „Anomaliile" valenței unor elemente din grupa I secundară — cuprul, argintul și aurul se explică prin valorile apropiate ale energiilor celor două substraturi exterioare, fapt ce face posibilă îndepărtarea, în afara electronului" normal de valență" — ns — și a unuia sau doi electroni de pe nivelul $(n-1)d$.

Caracterul electrochimic al elementelor, electronegativitatea sau electropozitivitatea, se datorește tendinței atomilor elementelor de a căpăta o configurație electronică stabilă de gaz inert prin pierdere, respectiv acceptare de electroni.

Scăderea volumelor atomice ale elementelor în perioadă se datorește creșterii forței de atracție a electronilor de către protonii nucleului pe măsura adăugării de noi electroni pe ultimul strat. Prin cumularea de noi electroni volumul atomilor se mărește, ceea ce duce la o creștere a volumului atomic în grupă, valoarea acestei caracteristici fiind mai mare pentru omologii superiori.

Volumele ionice ale elementelor electropozitive sînt mai mici decît volumele lor atomice, în timp ce volumele ionice ale elementelor electro-

Scanned with OKEN Scanner

negative sînt mai mari decît valorile corespunzătoare ale volumelor atomice, în ambele cazuri însă, diferența dintre cele două mărimi fiind, în valoare absolută, cu atît mai mare, cu cît numărul de electroni cedați sau acceptați este mai mare.

Prin adăugarea de noi straturi electronice se produce un *efect de ecranare a forței de atracție a electronului ionizat*, efect care se accentuează în sens descendent în grupă, ceea ce implică o micșorare a valorii potențialului de ionizare în aceeași direcție. Se constată o creștere a valorii acestei caracteristici de la stînga la dreapta în sistemul periodic, elementele grupei a IV—VII-a manifestînd afinitate pentru electroni.

Proprietățile elementelor care reflectă în modul cel mai direct corelația cu configurația electronică a elementului respectiv sînt spectrele optice și comportarea atomilor în cîmpuri magnetice.

Spectrele elementelor din grupe succesive ale tabelului lui Mendeleev indică o succesiune alternativă de termeni de multiplicitate impară și pară. *Elementele și ionii cu număr impar de electroni sînt paramagnetice, compușii lor fiind colorați, iar elementele și ionii avînd număr par de electroni sînt diamagnetice.*

În construirea sistemului periodic al elementelor, Mendeleev ia în considerație atît omologia elementelor — semnalată pentru prima oară de Döbereiner, cît și analogia acestora, prin analogia a două elemente înțelegîndu-se comportarea chimică și formarea de compuși asemănători, făcînd posibilă deducerea proprietăților unui element funcție de cele corespunzătoare analogului său.

Sistemul periodic constituie un salt calitativ în ceea ce privește cunoașterea elementelor și a comportării acestora în procesele chimice.

Scanned with OKEN Scanner

5. LEGĂTURI CHIMICE

5.1. GENERALITĂȚI

Cunoscînd structura atomilor, proprietățile lor decurgînd din legea periodicității, atomii — cu excepția gazelor inerte din grupa O a sistemului periodic, nu pot exista în stare liberă. Atomii gazelor inerte se comportă ca niște sfere perfect elastice între care nu se manifestă interacțiuni, avînd o mișcare dezordonată în decursul căreia se ciocnesc între ele sau de pereții vasului.

Atomii celorlalte elemente venind în contact unii cu alții, își modifică învelișul exterior, se leagă între ei formînd agregate de atomi dintre cele mai felurite. Modificarea învelișului electronic exterior al atomului prin care se produce o interacțiune cu alți atomi duce la formarea a ceea ce numim o *moleculă*. Dacă un atom se leagă cu alt atom cu același număr de ordine Z, substanța rezultantă se numește simplă sau elementară ; dacă, însă, atomii care se leagă între ei au numere de ordine Z diferite, substanța generată va fi compusă.

Numărul de atomi legați pentru a forma o moleculă este variabil și poate fi modificat pentru un element în funcție de condițiile de presiune și temperatură. Astfel, pentru sulf — molecula de S_8 se transformă sub influența creșterii temperaturii în S_6, S_4, S_2 etc.

Unirea atomilor în moleculă corespunde unei mari stabilități formarea moleculei duce la eliberare de energie. Scindarea în atomi necesită consum de energie. Existența deci a atomilor liberi este de durată scurtă.

Se numește legătură chimică legătura care se stabilește între atomi de același fel sau diferiți, în scopul obținerii unor configurații electronice stabile.

Natura și modul de formare și de rupere a legăturilor chimice a preocupat pe chimiști cu mult înainte de a cunoaște construcția atomilor.

Scanned with OKEN Scanner

În etapa actuală, legăturile chimice se pot împărți în două mari grupe și anume : *legături interatomice și legături intermoleculare.*

Principalele tipuri de legături interatomice sînt : *legăturile ionice, legăturile covalente de diverse tipuri și legăturile metalice.* Printre legăturile intermoleculare putem enumera *legăturile de hidrogen și forțele van der Waals.*

5.2. LEGĂTURI INTERATOMICE

5.2.1. Formarea ionilor. Electrovalența

Configurațiile electronice ale atomilor, în afara celor ale gazelor inerte sînt instabile, din care cauză există tendința de a realiza configurații stabile de octete similare cu cele ale gazelor rare.

Cu cît numărul atomic al elementului respectiv este mai apropiat de cel al unui gaz inert, cu atît instabilitatea sa este mai mare.

Se numesc *ioni atomii care au pierdut sau au cîștigat electroni în scopul formării configurației electronice stabile similare gazelor nobile.*

Atomii elementelor aflate în sistemul periodic înaintea gazelor rare își pot completa octetul cu un număr de electroni corespunzător diferenței dintre opt și numărul grupei, iar atomii elementelor situate după un gaz inert, deci primele din perioada următoare, pot pierde cu ușurință electronii excedentari față de configurația gazului inert precedent. În felul acesta se realizează un transfer de electroni de la unii atomi la alții datorită căruia aceștia se încarcă electric cu sarcină pozitivă sau negativă (după cum atomii respectivi au cedat sau au acceptat electroni).

Aranjamentul electronic de gaz inert $ns^2\ np^6$ manifestă o deosebită stabilitate datorită valorii foarte mari a potențialului de ionizare și afinității extrem de mici pentru un element al acestei configurații. Stabilitatea pe care o manifestă gazele rare se datorește prezenței unor substraturi complete în învelișul electronic, ceea ce implică valoarea zero atît pentru momentul cinetic orbital rezultant, cît și pentru momentul total de spin. Prin urmare, interacțiunile, electronilor dintre atomii cu asemenea configurații se pot considera neglijabile.

Numărul de electroni cu care se manifestă configurația atomului în urma transferului de electroni corespunde numărului de sarcini purtat de fiecare ion. *Ionii pozitivi numiți cationi iau naștere din atomi prin cedare de electroni, iar cei negativi — anionii — prin acceptare de electroni.* Cati-

Scanned with OKEN Scanner

onii au un volum mai mic decît atomii din care provin, în timp ce anionii își extind volumul în raport cu cel al atomului generator.

În general, ionii individuali monoatomici poartă un număr mic de sarcini (cationii cel mult trei sarcini pozitive, iar anionii nu mai mult de două). Majoritatea elementelor pot să formeze cationi monoatomici, în schimb anioni monoatomici formează puține elemente, această comportare reprezentînd o trăsătură a caracterului metalic, respectiv metaloidic.

Dacă anionii monoatomici își formează totdeauna configurații de gaz inert, cationii în schimb nu au decît relativ rar o astfel de configurație și anume numai în cazul celor proveniți din atomii elementelor de la începutul perioadelor. Cationii pot dobîndi și alte configurații, care prezintă stabilitate relativ mare prin completarea substraturilor interioare (d^{10}, f^{14}) sau prin adoptarea configurației ns^2 pe substratul exterior a așanumitei „*perechi inerte*" întîlnită la elementele grupelor III și IV.

Atomii de dimensiuni reduse, avînd electronii strîns legați de nucleu, deci energie de ionizare mare, cedează greu electroni, dar au capacitatea ridicată de a-i accepta de la alți atomi ; prin urmare, aceștia vor genera greu cationi dar vor avea o mare capacitate de a forma anioni.

Atomii de dimensiuni mari reține slab electronii pe orbitali difuzi, deci au o energie de ionizare mică, ceea ce le permite să genereze cu ușurință cationi ; avînd o afinitate mică pentru electroni, formează greu anioni.

Sintetizînd aceste observații, F a j a n s (*1924*) *a arătat că un atom trece în stare de ion cu atît mai ușor cu cît configurația electronică atinsă este mai stabilă și sarcina ionului este mai mică.*

Se numește legătură ionică sau electrovalentă legătura chimică care se formează prin cedare sau acceptare de electroni în scopul obținerii unor configurații electronice stabile de către atomii participanți. Electronii pierduți aparțin în întregime atomilor care i-au acceptat.

Între ioni acționează forțe de atracție de natură electrostatică. Un exemplu îl constituie formarea fluorurii de litiu, substanță ionică : atomul de litiu are configurația electronică $1s^2\ 2s^1$; prin pierderea unui electron devine ion pozitiv—cation, cu o configurație electronică stabilă similară heliului $1s^2$. Atomul de fluor are configurația electronică $1s^2\ 2s^2 2p^5$; prin acceptarea unui electron devine ion negativ — anion cu o configurație electronică stabilă similară neonului. Rezultă deci că un atom de litiu poate ceda un electron unui atom de fluor. În acest caz, ambii atomi capătă configurații electronice stabile, iar între ei acționează forțe de natură electrostatică. Electronul cedat aparține în întregime fluorului, elementului care l-a primit. S-a format astfel substanța ionică fluorura de litiu.

Electrovalența, valența ionică constă în atracția ionilor de semn contrar prin care se formează o substanță ionică. Aceste substanțe au aspect salin,

Scanned with OKEN Scanner

sînt solubile în solvenți polari, au puncte de fierbere și topire relativ ridicate, soluțiile lor conduc curentul electric, deci sînt *electroliți*.

Majoritatea sărurilor minerale NaCl, KCl etc. sînt constituite în acest mod.

În stare solidă, un cristal al unei asemenea sări este constituit dintr-un aranjament regulat de ioni pozitivi și negativi, fără însă a se putea stabili că un oarecare ion pozitiv este legat în special cu un anume ion negativ. Forțele de atracție electrostatică acționează în toate direcțiile. Ele nu sînt dirijate. Coeziunea cristalului se datorește echilibrului total al sarcinilor pozitive și negative. Conform dispunerii geometrice a ionilor într-un cristal, un ion pozitiv va fi înconjurat de 4, 6, 8, 12 ioni negativi echidistanți.

Fiind formate din ioni, sărurile ionice sînt conductori electrici și în stare topită și în soluție.

Electrovalența sau valența electrochimică corespunde numărului de electroni pe care îi poate ceda sau accepta un atom pentru a deveni ioni. Pentru primele perioade ale tabelului periodic, acest număr, este dat de numărul grupei. Pentru metale de tranziție și lantanide, aceasta este dată de electronii stratului exterior care pot fi cedați cu mai multă ușurință.

5.2.2. Formarea moleculelor. Legături covalente

5.2.2.1. **Legături covalente nepolare.** Spre deosebire de electrovalență care este rezultatul cedării sau acceptării de electroni între doi atomi diferiți, *covalența se formează prin punerea în comun de către doi atomi identici sau foarte apropiați ca proprietăți chimice a unuia sau mai multor electroni de fiecare atom.*

Pentru a forma o covalență, sînt necesari doi orbitali atomici, cîte unul pentru fiecare atom participant la legătură. Electronii participanți aparținînd atomilor din moleculă se mișcă pe ambii orbitali.

Datorită prezenței a doi sau mai mulți atomi în moleculă, electronul se mișcă în jurul unui nucleu constituit din nucleele atomilor participanți, deci un nucleu combinat.

În acest fel, atracția electronului va fi mai mare decît în cazul rotirii în jurul nucleului unui singur atom. Conform teoriei mecanicii cuantice, *orbitalul pe care se mișcă electronul într-o legătură covalentă se numește orbital molecular*. Pe el se pot mișca, de asemenea, numai doi electroni cu spini antiparaleli.

Scanned with OKEN Scanner

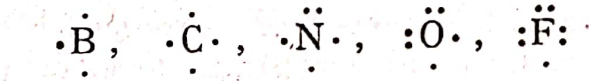
Dacă un atom are un electron necuplat, se poate produce o cuplare a acestuia cu un electron al altui atom cu o configurație instabilă, deci cei doi atomi au o pereche comună de electroni. Acest proces echivalează cu generarea unei legături între ei numită *legătură covalentă.*

Se numește legătură covalentă legătura chimică care se realizează prin punere în comun de electroni în scopul formării unei configurații electronice stabile. Electronii puși în comun aparțin în aceeași măsură atomilor participanți. Prin crearea legăturilor covalente atomii nu-și asumă sarcini electrice, putîndu-se considera, în primă aproximație, o distribuție uniformă a perechii de electroni comune între nuclee ; în majoritatea cazurilor, prin formarea covalențelor atomii respectivi capătă o configurație de gaz inert.

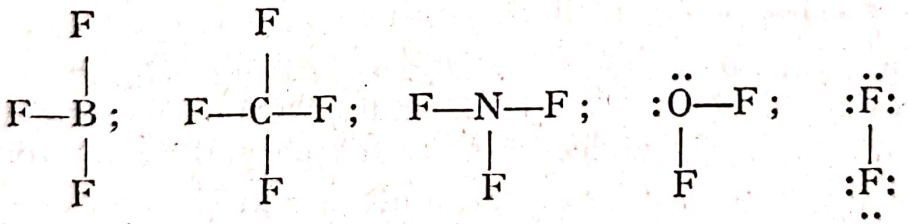
O legătură covalentă între doi atomi se reprezintă fie printr-o pereche de puncte între simbolurile elementelor, fie printr-o linie perpendiculară între simboluri.

$H\cdot + \cdot H$	$H:H$ sau $H-H$
atom de hidrogen atom de hidrogen	moleculă de hidrogen în care cei doi atomi au configurația stabilă a heliului

Noțiunea de valență în acest caz are o nouă semnificație, aceea a numărului de împerecheri pe care trebuie să-l realizeze atomul respectiv pentru a avea o configurație stabilă. Covalențele se realizează prin îmbinarea electronilor exteriori neîmperechiați ai atomului ; electronii împerecheați care nu iau parte la formarea legăturilor se numesc *neparticipanți.*
De exemplu, elementele din perioada a doua



prin combinare cu fluorul formează compuși



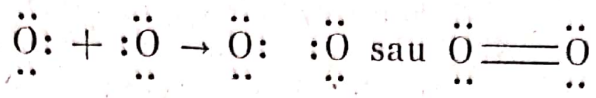
în care toți atomii, exceptîndul pe cel de bor, au configurația neonului ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6$). Azotul are o pereche de electroni neparticipanți, oxigenul două, iar fluorul trei.

Elementele din grupele IV—VII ale perioadei a treia capătă prin legături covalente configurația argonului ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$), deci straturile electronice înglobează 18 electroni, elementele din perioada a patra realizează o configurație de 36 electroni ș.a.m.d.

Scanned with OKEN Scanner

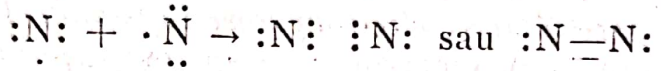
Elementele perioadei a doua prezintă particularitatea de a forma legături covalente multiple.

De exemplu, în molecula de oxigen:



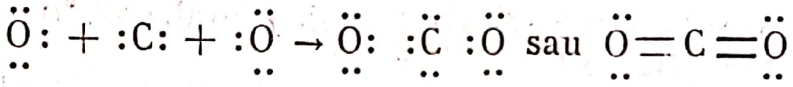
atomii sînt legaţi prin două perechi de electroni, care împreună cu celelalte două perechi de electroni neparticipanţi asigură fiecărui atom configuraţia stabilă a heliului.

În molecula de azot:



cei doi atomi prind în comun cîte trei electroni, generînd o legătură covalentă triplă, octetul fiind completat pentru fiecare atom de o pereche de electroni neparticipanţi.

În cazul formării bioxidului de carbon:



atomul de carbon pune în comun cîte doi din cei patru electroni periferici ai săi cu fiecare atom de oxigen, deci este legat prin două duble legături covalente de atomii de oxigen.

Numărul covalenţelor unui atom este, conform regulei octetului de 8 minus numărul grupei, deci elementele grupei a patra vor forma cel mai mare număr de covalenţe.

Această regulă este strict valabilă numai pentru elementele perioadei a doua, deoarece în acest caz numărul maxim de niveluri disponibile este de patru (un orbital *s* şi trei orbitali *p*). Elementele care au mai mulţi orbitali disponibili de energie apropiată pot forma mai mult de patru covalenţe, ceea ce explică de altfel, aparenţa unor compuşi ca PCl_5 sau SF_6. S i d g w i c k şi P o w e l l au arătat că există o limitare a numărului de covalenţe pe care le poate forma un atom, funcţie de numărul atomic şi enunţă regula covalenţei maxime prin care arată că elementul cu $Z = 1$ poate genera o covalenţă, elementele cu $Z = 3 \ldots 9$ pot genera maximum 4 covalenţe, cele cu $Z = 11 \ldots 35$ — maximum 6 covalenţe, iar elementele cu $Z = 37$ — maximum 8 covalenţe.

În moleculele covalente, atomii sînt ţinuţi în poziţii fixe unii faţă de alţii, fiindu-le permise numai oscilaţii reduse în jurul poziţiei de echilibru, în cazul unei deplasări mai mari a atomului de la această poziţie, molecula se distruge. Poziţiile fixe implică existenţa unor distanţe invariabile între atomii moleculei, care depind de natura atomilor şi de unghiu-

Scanned with OKEN Scanner

rile covalenţelor. Orientarea legăturilor este o consecinţă a direcţionării spaţiale diferite a orbitalilor atomici care sînt situaţi în planuri diferite, formînd anumite unghiuri. Aceste unghiuri pot fi calculate prin metodele mecanicii cuantice sau pot fi determinate experimental.

Datorită limitării spaţiale, atomii cu număr de ordin Z mare manifestă în foarte puţine din combinaţiile lor covalenţa maximă.

Individualitatea unei molecule, structura acestora este determinată de numărul, felul şi modul de legătură al atomilor.

Substanţele ale căror molecule au dimensiuni mici se găsesc de obicei în stare gazoasă sau sînt foarte volatile, sînt solubile în solvenţi nepolari organici, iar soluţiile lor nu conduc curentul electric.

După numărul perechilor de electroni puse în comun, legătura covalentă poate fi simplă (o pereche de electroni puşi în comun) *dublă* (două perechi de electroni) *şi triplă* (trei perechi de electroni).

5.2.2.2. **Legături σ şi π.** Aşa cum s-a arătat în expunerea de pînă acum, legătura atomică este rezultatul suprapunerii orbitalilor în extremităţile lor. În cazul moleculei de H_2 (sau Cl_2 sau O_2) orbitalii *s* suferă o suprapunere în extremitatea lor, formînd aşa-numita legătură σ.

În cazul legăturilor duble sau triple, unii orbitali se întrepătrund lateral şi dau legături π (fig. 5.1).

5.2.2.2. **Legături covalente polare.** În legătura covalentă simplă dubletul poate aparţine în aceeaşi măsură atomilor participanţi. În acest caz, legătura este nepolară.

Sînt cazuri în care dubletul este atras cu precădere de unul din atomi, de obicei cel cu caracter mai electronegativ. Astfel, atomul respectiv se încarcă cu fracţiuni de sarcină elementară datorită poziţiei (apropierii) dubletului, iar celălalt atom rămîne cu nucleul incomplet ecranat, deci se încarcă cu aceeaşi fracţiune de sarcină electrică elementară, dar pozitivă. Cele două fracţiuni de sarcină elementară fiind egale şi de semne contrarii, se compensează reciproc, molecula rămînînd neutră din punct de vedere electric.

Molecula fiind neutră din punct de vedere electric, nu contrazice teoria privind existenţa cantităţii minime de electricitate cu care poate fi încărcat un corp — sarcină elementară.

Într-o astfel de moleculă, *centrul sarcinilor negative nu coincide cu centrul sarcinilor pozitive, deci se formează un dipol electric. Legătura res-*

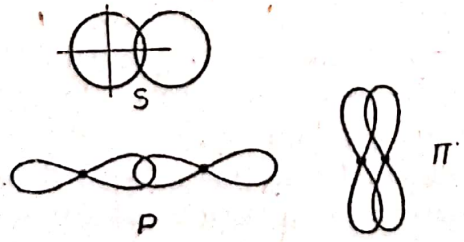


Fig. 5.1. Legături σ şi π.

Scanned with OKEN Scanner

pectivă se numește legătură covalentă polară. Legături covalente polare se întîlnesc în moleculele de apă, de amoniac, acid clorhidric, legăturile hidrogen—oxigen din alcooli etc. Ele au un specific deosebit datorită polarității. Atomii participanți prezintă afinități pentru electroni, molecule etc., cu care pot stabili legături intermoleculare.

5.2.2.3. **Legături aromatice și de alte tipuri.** Structura aromatică a unor combinații poate fi discutată ca un caz particular în care un număr de șase atomi de carbon situați în același plan sînt legați între ei prin covalențe simple (sisteme de electroni σ ficși) formînd un ciclu. Pentru întreg ciclul există un sistem de 6 electroni mobili, numiți electroni π care aparțin în aceeași măsură celor șase atomi de carbon din ciclu.

O astfel de legătură creează proprietăți specifice substanțelor respective.

Apar, de asemenea, și alte posibilități de legături covalente cu sisteme de electroni π mobili care aparțin în aceeași măsură mai multor atomi. În cazul carbonului, cei doi atomi de oxigen se leagă printr-o legătură covalentă simplă de atomul de carbon. Pentru cei trei atomi participanți există un sistem de doi electroni π mobili ce le aparțin în aceeași măsură.

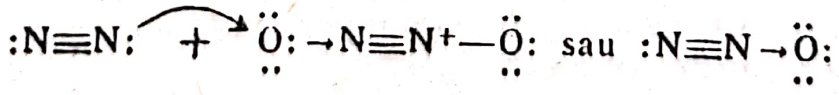
5.2.3. Legătura coordinativă

După S i n d g w i c k, legătura coordinativă reprezintă un caz particular al covalenței prin faptul că o pereche de electroni face legătura între atomi, dar prezintă anumite particularități specifice din punctul de vedere al modului de formare și al sarcinilor electrice create.

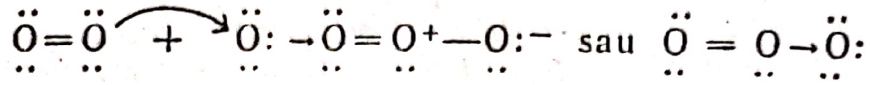
În legătura coordinativă, perechea de electroni ce constituie legătura provine de la un singur atom — atomul donor. Atomul acceptor pune la dispoziție perechii de electroni a donorului un orbital de valență pe care-l are disponibil.

Rezultă deci că într-o astfel de legătură doi atomi folosesc împreună o pereche de electroni provenită de la un atom numit donor. Dubletul de legătură aparține în aceeași măsură atomilor participanți.

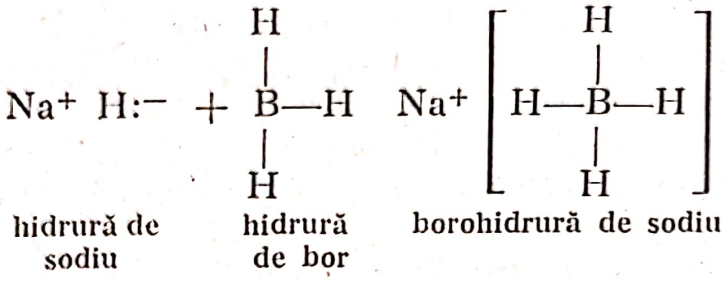
De exemplu, formarea protoxidului de azot și a ozonului se explică prin faptul că atomul de oxigen în momentul formării legăturii trece de la configurația $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ la $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2$, orbitalul $2p_z$ rămînînd vacant ; în felul acesta, atomul respectiv poate deveni acceptor de electroni



respectiv



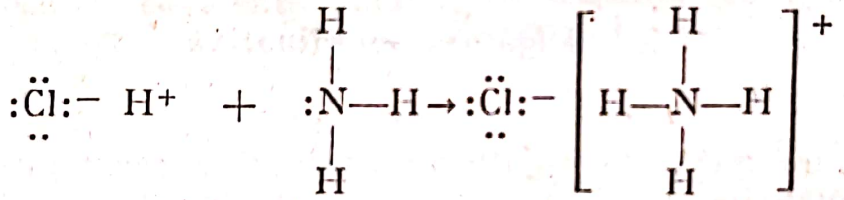
Pe acelaşi mecanism se bazează şi formarea combinaţiilor complexe. Astfel :



hidrură de sodiu — hidrură de bor — borohidrură de sodiu

Anionul de hidrură $H:^-$ funcţionează ca cloruri asumîndu-şi o sarcină negativă ; după formarea legăturii coordinative, covalenţele celor patru atomi de hidrogen cu borul devin echivalente, sarcina negativă stabilindu-se formal la atomul de bor, dar în realitate aparţinînd întregului complex anionic.

La formarea clorurii de amoniu



acid clorhidric — amoniac — clorură de amoniu

protonul H^+ funcţionează ca acceptor pierzînd sarcina pozitivă prin legarea coordinativ-covalentă în complex, iar donorul, atomul de azot, se încarcă formal pozitiv, deşi sarcina aparţine întregului complex al cationului de amoniu.

Teoria lui Lewis — a dubletului de electroni ca reprezentînd covalenţa — este generalizată prin aplicarea ei în cazul legăturii coordinative.

5.2.4. Natura legăturilor chimice

Teoria mecanic-cuantică a valenţei. Ca şi în cazul atomului, se impune necesitatea unei fundamentări teoretice a studiului legăturilor chimice, necesitatea de a le trata sub raport ondulatoriu ca densităţi de electroni între nuclee atomice.

Scanned with OKEN Scanner

În măsura în care mecanica cuantică reușește să soluționeze ecuațiile funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici se pot regăsi prin calcul proprietățile fundamentale ale legăturii covalente : distanța interatomică, energia de legătură, frecvența liniilor spectrale etc. Găsirea acestor valori a fost posibilă doar pentru molecula de hidrogen, valorile calculate corespunzînd celor determinate experiemntal.

Natura legăturilor covalente a fost abordată teoretic prin mai multe metode, cele mai bine fundamentate fiind : *meloda legăturilor de valență și meloda orbitalilor moleculari.*

Metoda legăturii de valență (L.V. respectiv V. B. Valencebond) alecărei baze au fost puse de H e i t l e r și L o n d o n (1927) dezvoltată ulterior de S l a t n e r și P a u l i n g, consideră că împerecherea spinului electronilor are loc în orbitalii atomilor nedeformați, care se suprapun pe o porțiune în spațiul dintre atomii legați.

Metoda orbitalilor moleculari (O.M., respectiv M.O. molecular orbital) inițiați de H u n d (1928) și dezvoltată de M i l l i k e n, H ü c k e l și alții, se bazează pe ideea că electronul, în cîmpul a două sau mai multe nuclee, își modifică funcția de undă prin deformarea orbitalilor atomici ; orbitalii atomici deformați se contopesc și rezultă orbitalii moleculari.

Ambele metode folosesc *însumarea funcțiilor de undă* ale atomilor componenți ai moleculei, cărora li se atribuie anumiți coeficienți.

O astfel de însumare a funcțiilor de undă ale atomilor componenți ai moleculei se numește combinare liniară a orbitalilor atomici.

Metoda legăturilor de valență și cea a orbitalilor moleculari diferă prin modul de stabilire a valorilor coeficienților numerici, dar în cazurile simple ambele metode dau aceleași rezultate.

Metoda legăturilor de valență. Deși în prezent este depășită, metoda legăturilor de valență se impune prin raționamentul simplu și concret utilizat.

Interpretarea covalențelor prin această metodă folosește următoarele idei fundamentale :

— covalența se realizează prin împerecherea sau cuplarea de spin pe orbitalii cei mai bogați în energie ai atomilor care conțin electroni decuplați ;

— orbitalii atomici se suprapun, se întrepătrund, mărimea întrepătrunderii fiind o măsură a tăriei legăturii ;

— starea reală a moleculei se descrie prin structuri limită sau structuri de rezonanță ;

— numărul de covalențe al unui atom poate fi determinat de „trecerea atomului în stare de valență“ prin „promovarea“ unui electron dintr-un orbital complet pe altul liber, ceea ce implică modificări spațiale și energetice ale orbitalilor atomici numite hibridizări ;

Scanned with OKEN Scanner

— orientarea în spațiu a atomilor din moleculă este consecința orientării orbitalilor atomici „*puri*" sau „*hibrizi*" ;

— există 4^n structuri limită ale moleculelor, în care n este numărul de covalențe simple.

Metoda legăturilor de valență deși clară, intuitivă, prezintă dezavantajul numărului extrem de mare al structurilor limită pentru moleculele complicate pe de o parte și al incapacității ei de a explica și prevedea proprietățile unor compuși mai complicați, complecși.

Metoda orbitalilor moleculari. Paralel cu metoda legăturilor de valență H u n d (1928) inițiază metoda orbitalilor moleculari, preluată și dezvoltată în continuare de M i l l i k e n, H ü c k e l și alții.

Premiza pe care se bazează această teorie este că mișcarea electronilor are loc în cîmpul simultan al tuturor nucleelor atomice din moleculă din care cauză orbitalii atomici se deformează, modificîndu-și totodată și energia, deci se presupune că rezultă orbitali ce cuprind întreaga moleculă.

Pentru caracterizarea orbitalilor moleculari se utilizează aceleași numere cuantice n, l, m și s ca și pentru orbitalii atomici.

Orbitalii moleculari au forme ce depind de aceea a orbitalilor atomici, de posibilitățile de combinare liniară și de extensiunea oferită de ansamblul nucleelor — de scheletul moleculei și de orbitalii atomici liberi de egală energie.

O legătură chimică în reprezentarea oferită de metoda orbitalilor moleculari înseamnă, ca și în metoda legăturilor de valență, combinarea liniară a orbitalilor atomici, cu deosebirea că se obțin doi orbitali moleculari ce rezultă unul prin însumarea, iar celălalt prin diferența orbitalilor individuali ai atomilor.

Teoria orbitalilor moleculari se bazează deci pe următoarele idei :

— covalența este rezultatul mișcării electronilor în cîmpul simultan al tuturor nucleelor moleculei ;

— orbitali atomici se contopesc în orbitali moleculari ce au altă formă decît cea a orbitalilor din care provin ;

— fiecărui orbital molecular de legătură îi corespunde unul de antilegătură mai bogat în energie și avînd altă formă ;

— starea reală a moleculei este descrisă de modul în care se ocupă orbitalii de legătură și antilegătură în molecule ;

— orbitalii atomici dau orientarea în spațiu a moleculei prin legături σ ;

— orbitalii atomici pot suferi hibridizări în procesul de formare al legăturilor.

Ultimele două idei sînt comune și metodei legăturilor de valență. Deși în multe cazuri cele două metode ajung la aceleași rezultate, metoda orbitalilor moleculari are o mai largă generalitate.

Scanned with OKEN Scanner

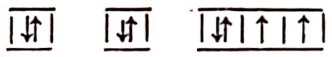
Forma spațială a moleculelor. Cele două metode de abordare a legăturilor chimice și-au împrumutat reciproc concepții și reprezentări, terminologia în studiul legăturilor chimice utilizînd atît noțiuni introduse de metoda legăturilor de valență, cît și noțiuni specifice teoriei orbitalilor moleculari.

Teoria unitară a formării covalenței arată că într-o moleculă direcțiile legăturilor unui atom sînt funcție de orientarea orbitalilor săi ; orbitali de egală energie sînt direcționați la distanțele maxime posibile, numărul acestora fiind ordinul degenerării lor.

Noțiuni de hibridizare. Așa cum s-a arătat mai înainte, legătura atomică este o legătură dirijată. Această dirijare este condiționată de orbitalii participanți la legătură.

Astfel, legătura rezultată prin doi orbitali *s* nu are o direcție privilegiată datorită formei sferice a orbitalilor. Din contră, alți orbitali, avînd alte forme (altă repartizare în spațiu) suprapunerea lor se va efectua prin alinierea axelor de simetrie sau a axelor lor de revoluție. Apare deci o direcționare bine determinată, un unghi de legătură sensibil constant pentru un atom, indiferent care vor fi atomii cu care urmează să se unească.

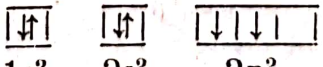
Orbitalii *p* sînt constituiți din trei volume piriforme, cu simetria de revoluție în jurul a trei axe ortogonale. În cazul oxigenului a cărui structură electronică corespunde schemei



$1s^2$ $2s^2$ $2p^4$

prezintă doi orbitali *p* incompleți, ale căror axe de revoluție sînt perpendiculare. Dacă doi atomi de hidrogen formează o moleculă de apă cu un atom de oxigen, legătura lor se va face prin suprapunerea acestor orbitali *p* cu orbitali *s* ai celor doi hidrogeni și pentru aceasta este necesar ca centrele atomilor de hidrogen să se plaseze pe axa de revoluție a celor doi orbitali *p* ai oxigenului. Va rezulta o moleculă unghiulară al cărui unghi, de la două legături OH ar trebui să fie 90° ; acest unghi este însă de 105°. Această deviație unghiulară a fost atribuită repulsiei celor două nuclee de hidrogen, apropiate unul de altul în spațiu.

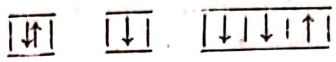
În cazul carbonului însă, a cărui stare normală este $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ ar urma să se aștepte la combinații numai bicovalente, cum este cazul lui CO. Se știe însă că în majoritatea combinațiilor sale, carbonul este tetracovalent.



$1s^2$ $2s^2$ $2p^2$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a interpreta aceasta, trebuie admis că un electron $2s$ este excitat și ocupă orbitalul liber p. În acest fel, structura carbonului se va prezenta schematic:



Deși s-ar părea că cele patru covalențe astfel obținute nu sînt echivalente pentru că una vine din orbitalul $2s$ și cealaltă din $2p$, experiența a dovedit că ele sînt strict identice. Cu această ocazie se poate introduce noțiunea de *hibridizare a orbitalilor*, adică *orbitalii moleculari sînt constituiți prin combinarea între orbitalii atomici*.

Calcule foarte complicate matematice permit să se stabilească că elementul carbon poate să hibridizeze cei trei orbitali p ai săi cu orbitalul s, pentru a forma un nou orbital sp^3 care posedă patru axe de simetrie dispuse sub forma unui tetraedru regulat (fig. 5.2).

Această formă spațială a fost pusă în evidență și de mecanica cuantică. Sidgwick-Powell au prezentat legătura atomică utilizînd, de asemenea, teoria hibridizării orbitalilor. De exemplu, în cazul moleculei de BeF_2 în stare gazoasă, atomul de Be are structura electronică $1s^2$, $2s^2$, în stare fundamentală (starea cu cea mai joasă energie). În această stare se înțelege că avînd toți orbitalii ocupați cu electroni, deci neavînd nici un orbital liber, nici un electron necuplat, nu poate forma nici un fel de covalență. În BeF_2 atomul de Be nu este deci în starea lui fundamentală, ci într-o stare excitată, datorită, desigur, primirii unei cantități suficiente de energie exterioară pentru a decupla un electron $2s$. Astfel, în loc de $1s^2\ s^2$ vom avea $1s^2$, $2s^1$, $2p^1$ și Be poate să formeze combinații covalente.

Doi orbitali sînt completați în stratul exterior și se presupune că între ei există un unghi de 180°. Dacă s-ar fi format o legătură s și una p, ele ar fi avut forțe deosebite și cum legăturile s nu sînt orientate, nu s-ar putea prevede unghiul de legătură. În realitate, cele două legături sînt de forțe egale. Molecula BeF este lineară cu un unghi de 180° (F—Be—F). Acest fapt se datorește hibridizării, adică combinarea energiilor orbitalilor s și p cu formarea a doi orbitali hibrizi de aceeași formă și

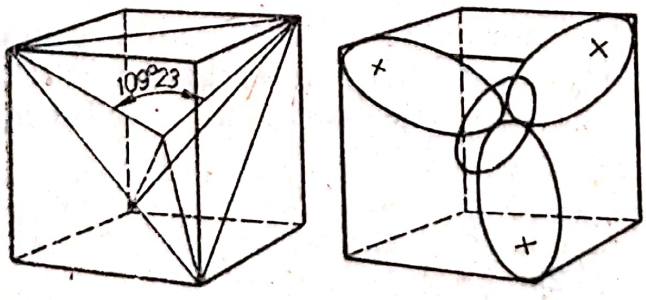


Fig. 5.2. Forma tetraedrică a carbonului.

Scanned with OKEN Scanner

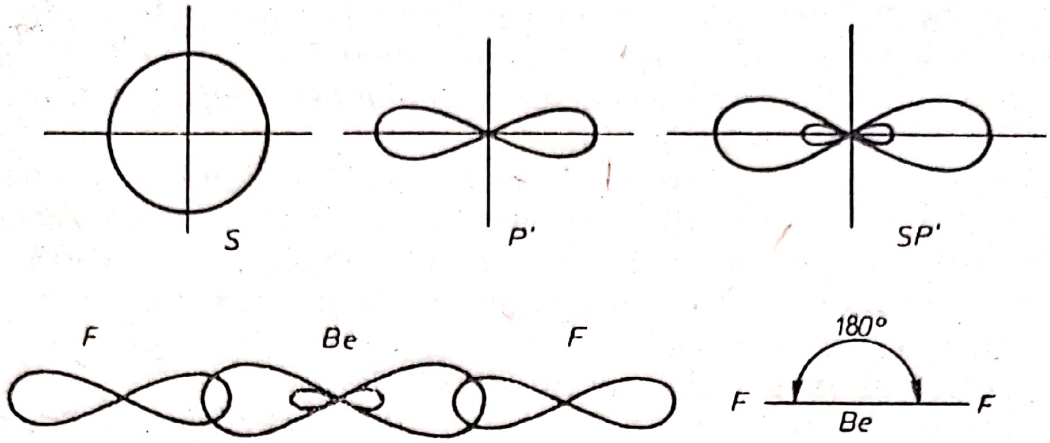


Fig. 5.3. Hibridizarea BeF_2.

energie. O asemenea combinare este numită hibridizare *sp* orbitalii hibrizi *sp*, care rezultă au un lob mai mare decît altul și se orientează în direcții opuse (fig. 5.3).

Această teorie explică suprapunerea orbitalilor mai eficace și dă minimum de repulsie între doi dubleți electronici, care se situează la distanțe cît mai departe posibil unul de celălalt.

Orbitalii hibrizi *sp* formează legături mai puternice decît simpla suprapunere *s* și *p*.

Analizînd în lumina aceleiași teorii molecula de BF_3 se va putea ușor constata existența orbitalilor hibridizați *sp* și deci existența legăturii covalente sub un unghi de 120° și o formă triunghiulară a moleculei BF_3 (fig. 5.4).

Orbitalii hibrizi de același tip ai unui atom sînt întotdeauna egali în energie între ei și determină direcția legăturilor. Aceste covalențe sînt mai puternice decît cele formate de orbitali „puri" din cauza suprapunerii mai

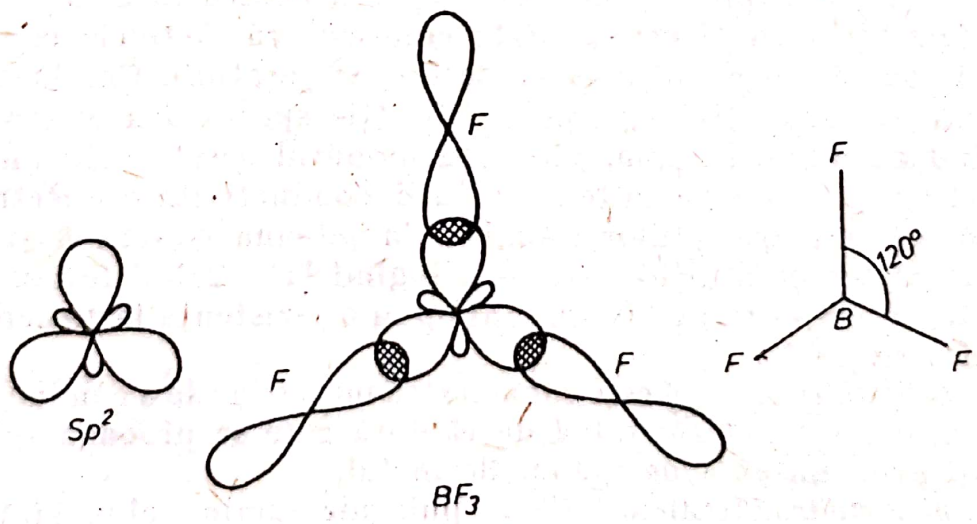


Fig. 5.4. Hibridizarea BF_2.

mari a orbitalilor. Unghiurile internucleare și distanțele dintre nuclee sînt determinate de sensul orientării covalențelor, iar *electronii de legătură ai orbitalilor de energie egală sau apropiată sînt influențați și influențează forma spațială a moleculei.*

Sensul deplasării „centrului de greutate" a norului de probabilitate a electronilor legăturii poate fi apreciat prin diferența dintre coeficienții de electronegativitate a electronilor care participă la legătură.

Odată cu trecerea substanței dintr-o stare de agregare în alta, se poate schimba forma spațială a moleculei, întrucît se produce o modificare energetică în însăși structura orbitalilor.

Ceea ce caracterizează atomii elementelor din grupele principale ale sistemului periodic este numărul mare de electroni față de orbitalii de egală energie pe care se află. Din această cauză, sînt orbitali ce se ocupă cu perechi de electroni neparticipanți în același fel ca și cei pe care se află o pereche de electroni de legătură localizați, ceea ce face posibilă caracterizarea perechilor de electroni numai prin orbitalii hibrizi de nivel *n*. Numărul orbitalilor ocupați este acela al perechilor de electroni, iar forma spațială a moleculei este rezultatul situării acestor orbitali în jurul atomului la distanțele cele mai mari posibile.

5.2.5. Legătura metalică

Metalele ocupă în sistemul periodic al elementelor, ponderea cea mai mare — aproximativ 4/5 din totalul elementelor (din 104 elemente 80 sînt metale). Spre deosebire de metaloizi, metalele au o serie de proprietăți care implică o structură specifică electronică. Astfel, conductibilitate electrică și termică, luciul metalic, culoarea cum și unele proprietăți mecanice se explică numai prin natura deosebită a lor.

Conductibilitatea electrică. Este cunoscut că metalele conduc bine curentul electric în condiții normale de temperatură. Conductibilitatea electrică sau conductivitatea este o funcție specifică a electronilor, ea depinzînd de masa, sarcina, viteza și numărul acestora în unitatea de volum (1 cm^3). Cu creșterea temperaturii, conductivitatea electrică scade datorită creșterii oscilațiilor atomilor în rețeaua cristalină și invers— cu scăderea temperaturii crește — atingînd la — 273°C forma de supraconductibilitate — respectiv nu mai opun o rezistență la trecerea curentului electric.

Conductivitatea termică este capacitatea metalelor de a conduce căldura. Ea se măsoară prin cantitatea de căldură care se propagă în unitatea de timp prin unitatea de volum de metal.

Luciul metalic. Metalele reflectă puternic lumina cînd sînt în stare compactă, prezentînd așa numitul luciu metalic.

Scanned with OKEN Scanner

În stare de pulberi metalele absorb aproape complet lumina și apar colorate în negru sau cenușiu. Unele metale însă absorb selectiv anumite radiații și apar colorate. Exemplu îl constituie aurul, argintul, cuprul, plumbul etc.

Elasticitatea și plasticitatea metalelor sînt diferite în funcție de temperatură.

Metalele au o structură cristalină astfel constituită încît fiecare atom este înconjurat de un număr maxim de atomi în forma geometrică a cristalului, astfel compactat să ocupe cel mai mic volum posibil.

Proprietățile amintite și altele se explică admițînd existența electronilor liberi în metale în stare solidă sau lichidă. Aceștia formează așa zis *gazul electronic*, care s-ar mișca printre ionii pozitivi care ocupă nodurile rețelei cristaline. Forțele de atracție care se stabilesc între ionii metalici și gazul electronic asigură coroziunea rețelei cristaline.

În metale repartiția electronilor de valență este diferită comparativ cu atomii liberi. Electronii din straturile interioare mai apropiate de nucleu, sînt repartizați pe nivelurile energetice ale lor; *în straturile superioare nivelurile energetice nu mai sînt individualizate, ci alcătuiesc o bandă de energie ca urmare a suprapunerii lor.*

În stare metalică, electronii exteriori nu mai aparțin fiecărui atom ci tuturor atomilor.

Pentru rețeaua metalică a cuprului, orbitalii 4*s* și 3*d* se extind în banda de energie formată din împreunarea tuturor nivelurilor de energie ca în fig. 5.5.

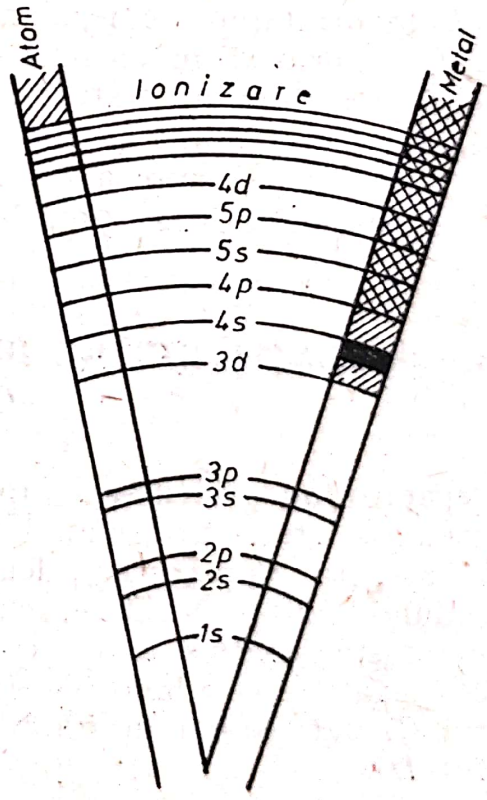


Fig. 5.5. Rețeaua metalică a Cu.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul metalic se poate explica prin marea libertate de mişcare în reţea a electronilor periferici ai metalului, mai bogaţi în energie.

Modelul „gazului de electroni" — conform căruia electronii dintr-un metal au aceeaşi libertate de mişcare ca şi moleculele unui gaz, nu corespunde la unele proprietăţi care pledează pentru o libertate mai restrînsă.

Metoda legăturilor de valenţă interpretează legătura metalică drept covalenţă, formată din perechi de electroni ce nu sînt fixe, nu sînt orientate în direcţii anumite ale spaţiului din jurul moleculelor, cum este cazul efectiv al covalenţelor. Aceste legături se pot deplasa, aluneca, în toate direcţiile pe care se află nuclee atomice. Starea reală este descrisă ca o suprapunere de structuri atomice de felul celor reprezentate în fig. 5.6.

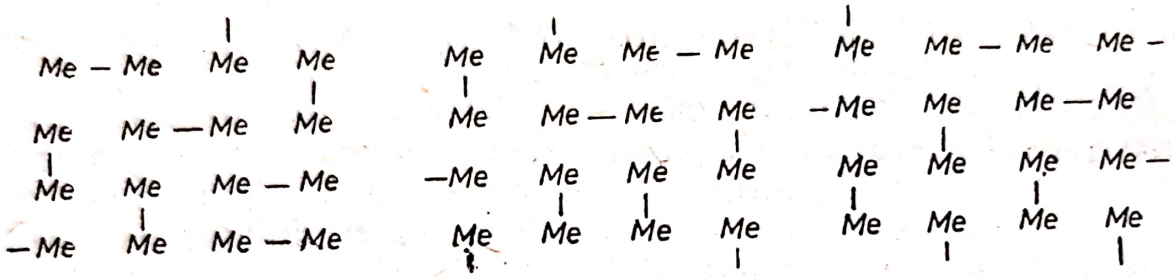


Fig. 5.6. Structuri atomice limită în cazul legăturii metalice.

Numărul orbitalilor disponibili de aceeaşi energie fiind mare, iar numărul de electroni de valenţă mic, covalenţele nu vor fi dirijate ; electronii rămîn mobili, repartizîndu-se egal statistic între toţi atomii.

Metoda orbitalilor moleculari interpretează legătura metalică prin formarea de orbitali moleculari mult delocalizaţi, care generează benzi de energie. Un atom într-o structură metalică are opt sau chiar doisprezece vecini, ceea ce înseamnă că orbitalul de legătură extins pe toată reţeaua este mult „subţiat" spre axele de unire ale nucleelor permiţînd apropierea acestora din urmă pînă la unghiuri de 60°.

5.3. CORELAŢIA DINTRE DIVERSELE TIPURI DE LEGĂTURI CHIMICE

Recapitulînd principalele tipuri de legături chimice, acestea pot fi reprezentate grafic printr-un tetraedru (fig. 5.7).

În această reprezentare, legăturile tipice sînt plasate în vîrfurile tetraedului. Astfel, NaCl reprezintă un exemplu de substanţă în care se manifestă legături ionice (vîrful *A*), diamantul este reprezentativ pentru legătura covalentă (vîrful *B*), cuprul pentru legătura metalică (vîrful *C*), iar neonul în stare solidă pentru legătura van der Waals (vîrful *D*).

Scanned with OKEN Scanner

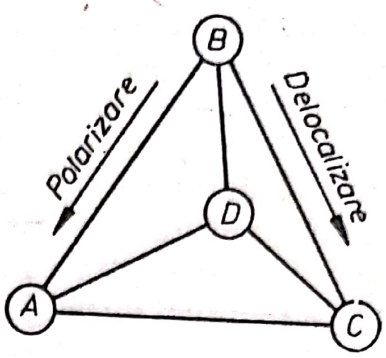


Fig. 5.7. Corelaţia tipurilor de legături chimice:
A — legătură ionică ; *B* — legătură coavalentă ; *C* — legătură metalică ; *D* — legătură van der Waals.

Muchiile corespund suprapunerii sau coexistenţei a două tipuri de legături, cum sînt cazurile sulfatului de sodiu (*A*—*B*), aliajul $(Na\ Hg)_x$ — (A—*C*), acidului fluorhidric (*B*—*D*). Suprafeţele comportă coexistenţa a trei tipuri de legături : faţa *ABD* conţine legături covalente, electrovalente şi van der Waals — un exemplu constituindu-l acetatul de vinil, iar faţa *BCD* presupune coexistenţa legăturilor covalentă, metalică şi van der Waals — întîlnite în cazul iodului.

Interiorul tetraedrului cuprinde substanţele sau amestecurile în care toate tipurile de legături deţin o pondere mai mare sau mai mică.

Tranziţia între caracterul covalent şi ionic al legăturilor chimice. În cele arătate mai înainte, covalenţa a fost tratată doar pentru cazul *moleculelor homonucleare* pentru care densitatea norului de electroni este simetrică faţă de planul perpendicular pe axa ce uneşte nucleele şi la egală distanţă de ele. În cazul *moleculelor heteronucleare* însă, datorită cîmpurilor electrostatice inegale create de atomi în jurul lor, norul de electroni se va distribui cu o probabilitate mai mare în jurul atomului care creează cîmpul cel mai puternic.

P a u l i n g (*1931*) *defineşte electronegativitatea atomului reprezentînd „comportarea (capacitatea) unui atom dintr-o moleculă de a trage electronii către el“*. Această noţiune diferă de afinitatea pentru electroni a unui atom izolat, electronegativitatea variind foarte mult funcţie de condiţiile în care se află atomul în moleculă.

Pentru cazul simplu al unei molecule biatomice AB formată din două molecule biatomice A_2 şi B_2 :

$$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$$

energia de legătură se poate calcula pentru o covalenţă pură A—B. Această structură este însă mai bogată energetic decît cea determinată experimental, deoarece la starea reală a moleculei contribuie şi structurile $A + B^-$ şi A^-B^+. Contribuţia uneia din acestea este atît de mică încît se poate neglija.

Scanned with OKEN Scanner

Pauling introduce așa-numiții *coeficienți de electronegativitate* pentru a caracteriza electronegativitatea unui element. Deoarece în majoritatea cazurilor, legăturilor chimice sînt deformate reprezentînd tranziții între covalență și relație ionică, Pauling calculează măsura acestei deformări în funcție de diferențele dintre coeficienții de electronegativitate introducînd astfel noțiunea de procent de caracter ionic al unei legături chimice simple. Comparînd electronegativitatea elementelor se observă concordanța cu regulile lui Fajans, care arată că electronegativitatea scade în grupele principale ale sistemului periodic de sus în jos, iar în perioade crește de la stînga spre dreapta ; în seriile de tranziție se constată o ușoară creștere a electronegativității de-a lungul seriei.

Scanned with OKEN Scanner

6. MOLECULA — UNITATE STRUCTURALĂ A MATERIEI

6.1. TEORIA CINETICO-MOLECULARĂ

Teoria cinetico-moleculară reunește ansamblul de concepții cu ajutorul cărora pot fi studiate fenomenele fizice la care participă moleculele.

Pornind de la existența moleculelor și a mișcării lor necontenite, teoria cinetico-moleculară permite în multe cazuri un studiu cantitativ al comportării substanței. Pe baza ei se pot înțelege proprietățile specifice ale substanței în cele trei stări de agregare, semnificația mărimilor caracteristice unui corp macroscopic la echilibru (presiune, temperatură, energie internă), cum și semnificația cantității de căldură.

Indiferent de starea de agregare a substanței respective, moleculele ei sînt în mișcare.

Principalele posibilități de mișcare a moleculelor pot fi considerate următoarele :

— *mișcări de vibrație* a moleculei în jurul unei poziții de echilibru ;

— *mișcări de rotație* a moleculei în jurul axei ce trece prin centrul de greutate ;

— *mișcări de translație.*

Dintre posibilitățile de mișcare menționate, mișcarea de translație este posibilă în special la gaze și lichide. Ea este realizabilă însă în condiții speciale și pentru solide.

Posibilitățile de mișcare prezentate mai înainte se referă în exclusivitate la moleculă în ansamblul ei, fără a ține seamă de mișcările posibile ale atomilor și grupelor de atomi ce participă la formarea moleculei respective.

Între molecule acționează forțe de acțiune intermoleculare de diverse tipuri.

Scanned with OKEN Scanner

6.2. LEGĂTURI INTERMOLECULARE FORȚE INTERMOLECULARE

În cele arătate mai înainte s-a admis faptul că dimensiunile moleculelor gazului perfect sînt neglijabile cu distanțele dintre ele, ceea ce este valabil numai în acest caz. Pentru gazele reale și mai ales pentru lichide și solide aceasta nu mai concordă cu realitatea, moleculele lor nemaiputînd fi considerate puncte materiale.

Prin comprimarea unui gaz, ceea ce se reduce este spațiul dintre molecule, nu dimensiunile moleculelor. *Se numește spațiu intermolecular spațiul dintre moleculele unei substanțe.* În cazul gazelor ideale acesta este foarte mare, putînd fi practic identic cu volumul gazului (se neglijează volumul moleculelor gazului), în cazul gazelor reale acest spațiu se micșorează și ia valori și mai mici pentru lichide și solide.

Se poate defini spațiul intermolecular ca fiind diferența dintre volumul total ocupat de un corp și volumul moleculelor corpului respectiv.

Ipoteza făcută anterior că între moleculele unui gaz nu se exercită forțe de interacțiune, în afara celor cauzate de ciocnirile moleculare, care provoacă mișcarea de agitație termică a acestora, nu corespunde decît pentru gazele ideale. În cazul în care spațiile intermoleculare sînt mici (gaze reale) sau foarte mici (lichide și solide), moleculele se apropie unele de altele, între ele apărînd *forțe de interacțiune.* Realitatea existenței acestor forțe este dovedită prin fapte experimentale : moleculele lichidelor și solidelor nu formează o masă compactă, deci între ele există *forțe de atracție* ; de asemenea, ele nu se pot comprima, ceea ce dovedește existența unor *forțe de respingere.*

Forțele de interacțiune dintre molecule se numesc forțe intermoleculare sau forțe van der Waals. Ele sînt de natură electrică. S-a arătat că o moleculă este formată dintr-un nucleu (format din nucleele atomilor componenți) cu sarcină pozitivă și electroni, încărcați negativ. Între nucleele a două molecule și respectiv electronii lor, se vor exercita forțe de respingere, fiind vorba de elemente încărcate cu sarcini de același sens, în timp ce între nucleul unei molecule și electronii alteia se vor exercita forțe de atracție.

Mărimea și sensul forței de interacțiune depinde de distanța dintre molecule și, în anumite cazuri, de orientarea lor relativă.

Spațiul din jurul unei molecule în care își manifestă acțiunea forțele intermoleculare, deci *spațiul în care o moleculă poate acționa asupra alteia poartă numele de sferă de acțiune moleculară.*

Raza de acțiune moleculară — r — este raza sferei de acțiune moleculară și are valori foarte mici, de ordinul 10^{-7} cm, deoarece intensitatea forțelor de acțiune scade foarte mult cu distanța.

Scanned with OKEN Scanner

În capitolul privitor la tipurile de legături chimice, s-a arătat că moleculele pot fi nepolare și polare. În cazul moleculelor polare, forțele rezultante de interacțiune depind atît de distanța dintre molecule, cît și de orientarea relativă a acestora. În cazul moleculelor nepolare, forțele intermoleculare vor depinde doar de mărimea distanței r_x dintre molecule.

Se numesc legături de hidrogen forțele de interacțiune de legătură dintre moleculele polare care se manifestă între atomul de hidrogen cu sarcina nucleului incomplet ecranată a unei molecule polare și perechea de electroni neparticipanți ai elementului altei molecule polare.

Hidrurile celor mai electronegative elemente cum sînt fluorul și oxigenul se caracterizează printr-o foarte puternică deformare a covalențelor, din care cauză momentul dipol al moleculei are valori foarte mari. În aceste combinații, cîmpul protonului este cel mai puțin ecranat și, prin urmare, poate intra interacțiune cuantică cu o pereche de electroni neparticipanți dintr-o altă moleculă similară. La limită, există posibilitatea trecerii complete a protonului de la o moleculă la alta așa cum se petrece în cazul disocierii electrolitice a apei.

Majoritatea moleculelor acestor substanțe se înlănțuiesc prin legături de hidrogen, a căror distanță este mai mare decît o covalență corespunzătoare. Unghiurile dintre atomii legați sugerează existența de legături hibride în astfel de compuși. În fig. 6.1 sînt reprezentate legăturile de hidrogen în cazul apei și acidului fluorhidric. Deși relativ slabe, aceste legături se fac simțite în unele însușiri fizice cum sînt punctele de transformare a stărilor de agregare care sînt mai ridicate decît cele ale combinațiilor analoage ale elementelor vecine din sistemul periodic.

De asemenea, unele comportări fizice și chimice pledează pentru un grad de polimerizare a moleculelor de apă și acid fluorhidric.

Rezultă deci că *legătura de hidrogen este legătura intermoleculară care se realizează între atomul de hidrogen cu nucleul incomplet ecranat al unei*

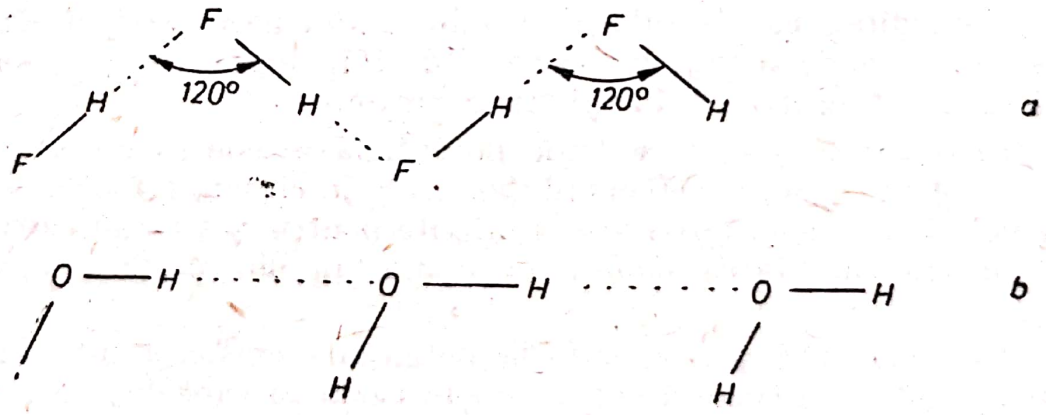


Fig. 6.1. Legături de hidrogen :
a — moleculele HF ; *b* — moleculele de H_2O.

Scanned with OKEN Scanner

molecule polare și perechea de electroni neparticipanți ai atomului electronegativ al altei molecule polare. Ea are loc în spațiu și conferă proprietăți specifice substanțelor ce o posedă.

Se constată că pentru valori ale distanței r_x cuprinse între zero și o anumită valoare r_o, forța intermoleculară are valori pozitive, deci acționează forțe de respingere. Pentru o anumită valoare a distanței dintre molecule r_o — forța de interacțiune este nulă, pentru ca depășindu-se această valoare, deci în intervalul (r_o, ∞), forța să aibă o valoare negativă, manifestîndu-se deci atracția dintre molecule. Forța de respingere crește foarte mult pentru scăderi infime ale distanței dintre molecule, explicînd în felul acesta anumite caracteristici ale comportării substanțelor printre care: volumul propriu al lichidelor și solidelor, compresibilitatea tot mai mică a corpurilor dincolo de o anumită limită, fenomenele de adeziune la suprafața de contact a două corpuri.

Cunoscînd forța de interacțiune dintre două molecule, energia lor potențială va fi:

$$E_p = -\int_{\infty}^{dx} F dx.$$

Conform relației pentru valori infinite ale distanței dintre ele, energia potențială va fi zero.

Între două molecule se realizează o stare stabilă atunci cînd energia potențială a sistemului este minimă. Minimul energiei potențiale corespunde unei valori a distanței dintre molecule r_o, distanță pentru care forța intermoleculară are o valoare nulă.

Distanța dintre două molecule pentru care energia potențială este minimă se numește distanța de echilibru r_o; această distanță r_o este mai mică decît suma razelor de acțiune moleculară a celor două molecule ale sistemului studiat (fig. 6.2). Pentru gazele monoatomice ea are valori de ordinul angstromilor.

Pentru modificarea distanței de echilibru sînt necesare forțe care să apropie sau să îndepărteze moleculele, deci în ambele cazuri energia potențială a sistemului va înregistra o creștere.

Pentru distanța $r_x < r_o$, energia potențială începe să crească, anulîndu-se pentru $r_x = r_1$, devenind pozitivă și crescînd foarte repede pentru valori $r_x < r_1$ și luînd valori infinite pentru r_x tinzînd către zero (dovedind imposibilitatea comprimării substanțelor peste o anumită limită).

Pentru distanțele $r_x > r_o$ energia potențială crește, rămînînd însă la valori negative și tinzînd către zero în cazul în care distanța dintre molecule este foarte mare (moleculele nu interacționează, sferele lor de acțiune moleculară neintersectîndu-se).

Scanned with OKEN Scanner

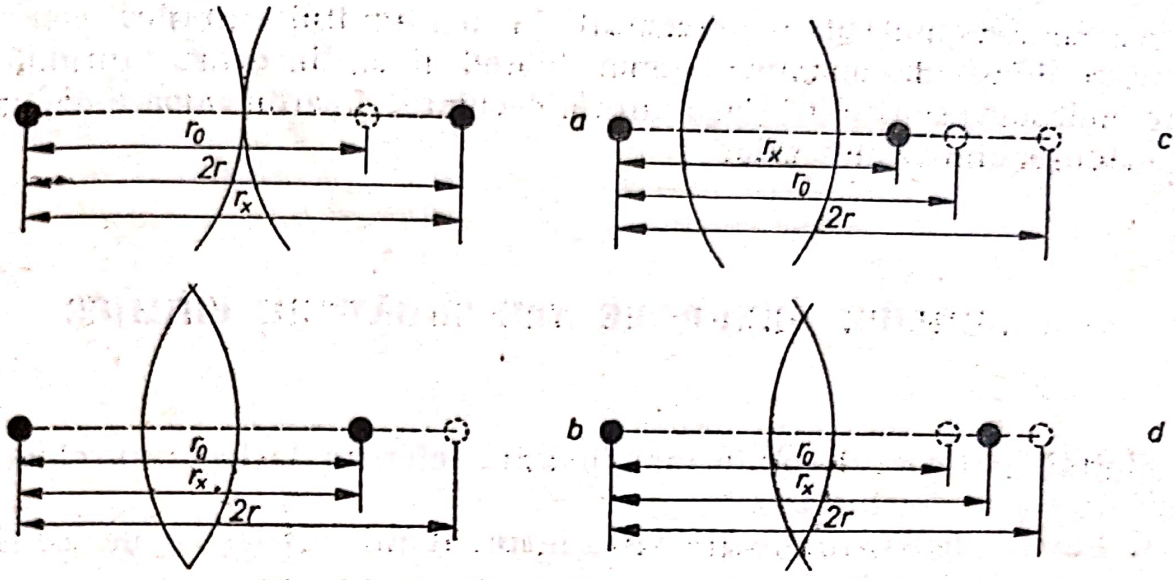


Fig. 6.2. Poziţii relative a două molecule:
r — raza de acţiune moleculară ; R_e — distanţa de echilibru ; r_x — distanţă între două molecule.

Valorile energiilor potenţiale corespunzătoare distanţei de echilibru pentru gazele monoatomice sînt de ordinul 10^{15} — 10^{16} erg. Prin urmare, un sistem de două molecule se găseşte în unul dintre cazurile prezentate în tabelul 6.1, corespunzătoare poziţiilor relative ale moleculelor schiţate în fig. 6.2.

Distanţa pînă la care se pot apropia două molecule depinde de viteza lor relativă. Procesul de ciocnire a moleculelor preconizat de ipotezele

Tabelul 6.1

Energia potenţială a unor sisteme în funcţie de distanţele r_0 şi r_x

Cazul	Poziţia relativă a moleculelor	Forţe intermoleculare	Energia potenţială a sistemului
a	$r_0 < 2r \leqslant r_x$	nu există	zero
b	$r_0 = r_x < 2r$	se echilibrează, rezultanta fiind zero	valoare negativă minimă E_{p0}
c	$_xr < r_0 < 2r$	de respingere	Valoare { negativă / zero / pozitivă } $E_p > E_{p0}$
d	$r_0 < r_x < 2r$	de atracţie	valoare negativă $E_p > E_{p0}$

Scanned with OKEN Scanner

teoriei cinetico-moleculare prezentate în paragraful anterior, este în realitate diferit de ciocnirea a două bile elastice, din cauza faptului că între molecule se exercită forţe intermoleculare, a căror valoare depinde de distanţa dintre molecule.

6.3. PRINCIPII GENERALE ALE LEGĂTURII CHIMICE

Sintetizînd cele discutate mai înainte, referitor la legătura chimică se poate trage concluzia că :

1. Forţele de legătură care există între atomii aceleiaşi molecule sînt de natură electrică.

2. În stabilirea legăturilor, electronii periferici ai atomilor joacă un rol de preponderenţă.

3. Stabilirea legăturii se face printr-o modificare a stării unuia sau mai multor electroni, aparţinînd constituenţilor unei molecule, printr-un transfer al acestora.

4. Noul aranjament electronic care apare în cursul stabilirii legăturii, formează un edificiu mai stabil decît atomii respectivi, luaţi individual. Energia moleculei trebuie să fie inferioară sumei energiilor fiecărui atom luat separat.

Descrierea legăturii într-o moleculă constă în studiul noii distribuţii a electronilor periferici ai atomilor constituenţi. Această distribuire dă naştere unei multitudini de aspecte care corespund imensei varietăţi de substanţe care se pot forma pornind de la numeroase elemente constituente.

Este dificil să se stabilească o distincţie netă între legătura chimică şi legătura fizică şi între o transformare fizică şi chimică. Astfel, într-un proces de disociere a unei molecule în atomi, ($N_2 \rightarrow 2N$) reprezintă un proces de ruptură chimică a legăturii chimice.

Se disting trei tipuri de legături relativ tari, a căror ruptură corespunde unei absorbţii importante de energie. Acestea sînt : legătura ionică, atomică sau covalentă şi legătura metalică.

Legătura ionică, în cea mai simplă formă, asigură coeziunea atomilor în sînul moleculei, ca : NaCl, CaO sau CaF, CsF fie în stare solidă fie în stare lichidă. Cristalele acestor substanţe sînt în realitate agregate de ioni de semn contrar formate prin transferul de electroni de la un atom la altul. Legătura între aceşti ioni este asigurată de forţe electrostatice, de atracţie compensate de forţe repulsive cvasielastice, cînd aceşti ioni asimilabili unor mici sfere, sînt puţin depărtaţi unul de altul.

Scanned with OKEN Scanner

Legătura atomică (covalentă) este o legătură simetrică care asigură stabilitatea corpurilor simple în molecule. Este cazul stărilor gazoase, pentru H, Cl, O, N, Li sau P sau pentru unele cristale moleculare ca diamantul, germaniul sau încă pentru majoritatea compușilor organici. Așa cum s-a arătat mai înainte, ea se poate prezenta sumar, ca rezultat al punerii în comun a unei perechi de electroni. Această punere în comun poate fi făcută unilateral : adică numai de către un singur partener. Această legătură, zisă coordinativă și care are aceeași bază ca cea atomică, este acompaniată uneori de o polarizare a moleculei.

Ea poate fi însă bilaterală — adică o pereche de electroni a cărei jumătate este furnizată de fiecare atom participant la legătură.

Legătura metalică creează coeziunea metalelor pure, a aliajelor în stare solidă și lichidă. Esențial este o legătură comunitară între un ansamblu de ioni pozitivi și un ansamblu de electroni relativ liberi, formînd un fel de baie în care sînt scufundați ioni pozitivi. Legătura metalică se apropie de legătura atomică.

Se cunosc, de asemenea, și tipuri intermediare de legături între legătura metalică și legătura ionică.

Legătura de hidrogen și legăturile van der Waals sînt forme de legături corespunzînd energiilor de formare sau de ruptură relativ mici sau foarte mici, comparativ cu energiile de formare sau ruptură ale NaCl, H_2 sau alte molecule. Asocierea moleculelor de apă în gheață se atribuie legăturii de hidrogen, exercitată prin puntea de hidrogen între doi atomi de oxigen aparținînd la două molecule diferite.

Legăturile van der Waals sînt acelea care determină lichefierea sau solidificarea gazelor rare monoatomice.

Toate aceste tipuri de legături există practic în majoritatea moleculelor. De aceea, este indicat să se rețină că, în majoritatea cazurilor, legătura între atomi este mult mai complexă decît simpla legătură presupusă. Aceeași legătură poate să țină de legătura ionică și covalentă sau să se transforme dintr-una în alta, în funcție de parametrii numeroși de care depinde — temperatură, presiune, stare fizică, stare de asociere cu moleculele solventului etc.

La fel, o formulă de un anume tip poate să corespundă la tipuri de legătură diferite, sau invers, legături foarte asemănătoare pot să fie întîlnite în substanțe foarte diferite.

La energii mari, apropierea moleculelor poate avea ca efect modificarea stării lor interne : excitare, ionizare, disociere. La substanțele lichide și solide, datorită densității mari a moleculelor, energia lor cinetică nu este suficient de mare pentru a învinge forțele de atracție intermoleculare, obligîndu-se să rămînă una în sfera de acțiune a celeilalte.

Forța intermoleculară de atracție care păstrează moleculele una în sfera de acțiune a celeilalte se numește forța de coeziune ; ea este mai

Scanned with OKEN Scanner

mare la solide — explicînd astfel forma şi volumul determinat al acestora — şi mai mică la lichide — care au numai volumul determinat.

La gazele reale, forţa de coeziune este foarte mică — la gazele ideale fiind inexistentă — din care cauză ele au proprietatea de a umple complet spaţiul pe care îl au la dispoziţie ; prin urmare, gazele nu au nici volum, nici formă determinată.

6.4. ENERGIA INTERNĂ A MOLECULELOR

S-a arătat că moleculele substanţelor solide au o mişcare de oscilaţie în jurul poziţiei de echilibru ; moleculele lichidelor au pe lîngă mişcarea de oscilaţie şi o mişcare de translaţie care se suprapune peste cea dintîi, în timp ce moleculele gazelor au numai o mişcare de translaţie.

Pentru toate substanţele, indiferent de starea de agregare, trebuie să se ia în consideraţie mişcarea de oscilaţie a atomilor în interiorul moleculei şi mişcarea de rotaţie a moleculei în jurul unei axe care trece prin centrul său de greutate. Singurele molecule care fac excepţie sînt cele monoatomice (gazele rare).

Considerînd o moleculă biatomică al cărui centru de greutate se găseşte pe dreapta ce uneşte cei doi atomi (fig. 6.3), aceştia pot oscila în lungul dreptei ce trece prin centrele lor XX', ca şi cînd ar fi legaţi de capetele unui resort pus în oscilaţie *1* ; în acelaşi timp molecula execută o mişcare de rotaţie *2* în jurul oricărei drepte care trece prin centrul de greutate al moleculei, fiind aflată într-un plan perpendicular pe axa XX'.

La moleculele poliatomice centrul de greutate se află de obicei în interiorul poligonului format de atomii moleculei. Mişcarea de rotaţie se execută în jurul dreptei perpendiculare pe planul poligonului, iar mişcările de oscilaţie sînt mai greu de precizat.

Energia cinetică a unei molecule este suma energiilor corespunzătoare fiecărei din mişcările descrise anterior. Prin urmare, *energia cinetică a mole-*

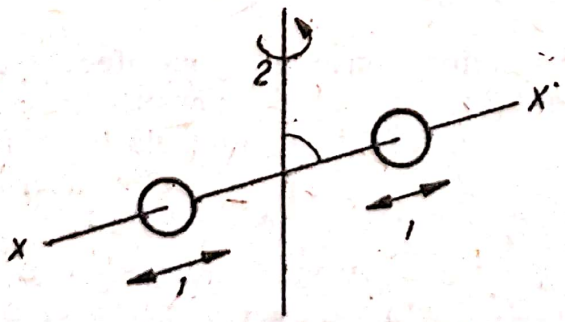


Fig. 6.3. Mişcarea de oscilaţie a atomilor în molecule (*1*) şi mişcarea de rotaţie a moleculei în jurul axei sale (*2*).

Scanned with OKEN Scanner

culei este formată din : energia cinetică de vibrație[1] *a moleculei* (pentru substanțe lichide și solide), *energia cinetică de vibrație a atomilor din moleculă, energia cinetică de translație a moleculei* (pentru substanțe lichide și gazoase) *și energia cinetică de rotație a moleculei.*

S-a arătat că în cazul în care sferele de acțiune ale moleculelor se intersectează, între molecule se exercită forțe intermoleculare de atracție sau de respingere, în funcție de poziția relativă dintre molecule, forțe care își au corespondentul în existența unei anumite energii potențiale.

Energia potențială a moleculelor este nulă în cazul gazului perfect la care se presupune, prin definiție, că moleculele nu exercită forțe de interacțiune una asupra celeilalte.

Prin urmare, în general *o moleculă posedă o energie cinetică (de vibrație,* de rotație și de translație) *și o energie potențială.*

Prin definiție *energia internă U a unui corp este suma energiilor cinetice și potențiale ale moleculelor sale.*

$$U = \sum_{i=1}^{n} Eci + \sum_{i=1}^{n} Epi.$$

În cazul gazelor ideale, energia internă este determinată doar de suma energiilor cinetice ale moleculelor corpului.

Se numește cantitate de căldură Q a unui corp la un moment dat, produsul dintre numărul de molecule ale acelui corp și energia internă medie a acestor molecule.

Unitatea pentru cantitatea de căldură este aceeași cu unitatea pentru energie, în sistemul internațional fiind *joule-ul* (J).

În mod curent, în practică este utilizată o unitate tolerată — *caloria* (cal) — care reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă pură cu un grad centigrad, de la 19,5°C la 20,5°C aflat la presiunea atmosferică. Multiplul ei folosit în calculele curente este kilocaloria (kcal)

Conform principiului echivalenței dintre lucrul mecanic și cantitatea de căldură, se constată că prin transformarea integrală a unui lucru mecanic de 4,1816 J apare o cantitate de căldură capabilă să ridice temperatura unui gram de apă pură de la 19,5° la 20,5°, la presiunea normală ; prin urmare, relația dintre calorie și joule va fi :

1 cal = 4,1816 J.

Faptele experimentale (difuziunea, mișcarea browniană) demonstrează că agitația moleculară, deci și energia cinetică a moleculelor cresc proporțional cu temperatura, ceea ce demonstrează că temperatura unei substanțe este o măsură a energiei cinetice a moleculelor sale.

---

[1] Prin vibrație se înțelege mișcarea oscilatorie a moleculei sau a atomilor în jurul poziției de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, energia internă a corpurilor depinde de temperatura lor. Fizica statistică arată că pentru a putea vorbi de temperatura unui sistem, este necesar ca el să conţină un număr foarte mare de molecule, aşa cum conţin corpurile de dimensiuni macroscopice.

Pentru două gaze ideale monoatomice A şi B, energia internă medie a moleculei egală cu energia cinetică medie a acesteia are valoarea :

$$\overline{U}_m = E_{ctn} = \frac{m\overline{v^2}}{2},$$

în care v reprezintă viteza medie de translaţie a moleculei. Deci :

$$\frac{m_A\overline{v_A^2}}{2} = \frac{m\overline{v_B^2}}{2}$$

Deoarece la echilibru termic temperaturile celor două gaze sînt egale, se poate introduce o scară de temperaturi, în care temperatura să fie definită ca o funcţie crescătoare de valoarea energiei medii interne U a unei molecule dintr-un gaz perfect monoatomic :

$$\overline{U}_m = \frac{3}{2}\, kT,$$

în care k reprezintă constanta lui Boltzman avînd valoarea

$$k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/°K}$$

Energia internă medie a gazului monoatomic U este egală cu produsul dintre energia medie a unei molecule U_m şi numărul n al moleculelor gazului :

$$\overline{U} = \frac{3}{2}\, n\ kT.$$

Relaţia arată că energia internă a unui gaz perfect monoatomic este direct proporţională cu temperatura absolută a gazului şi cu cantitatea de gaz, dar nu depinde nici de volumul ocupat de gaz, nici de presiune.

Pentru sisteme fizice reale, mai complicate decît gazul perfect monoatomic, nu există o relaţie atît de simplă între temperatura termodinamică şi mişcarea moleculară.

Totuşi, fizica statistică permite în cazul general al unui sistem fizic oarecare, corelarea temperaturii termodinamice cu proprietăţile statistice ale mişcării moleculelor care formează sistemul macroscopic.

Prin scăderea energiei interne a unui corp şi proporţional a temperaturii sale, se ajunge la o situaţie limită în care corpul va fi cedat total energia sa, ajungînd incapabil să se mai răcească ; temperatura cores-

Scanned with OKEN Scanner

punzătoare acestei situații limită, cea mai joasă imaginabilă este numită *temperatura de zero absolut*. Temperatura la care energia internă a moleculelor, datorită mișcării de translație și rotație este nulă, iar energia datorată mișcării de vibrație este minimă se numește temperatura de zero absolut.

Din relațiile anterioare rezultă că energia de translație a moleculelor crește cu temperatura și scade la zero cînd temperatura ajunge la zero absolut.

În cazul gazului perfect pentru care energia internă este egală cu energia cinetică, temperatura reprezintă o măsură a energiei interne a gazului. La zero absolut, energia cinetică a moleculelor în mișcare de translație este nulă, deci viteza lor este nulă ; rezultă că la această temperatură nu pot exista corpuri în stare gazoasă.

6.5. SCĂRI DE TEMPERATURĂ

Deoarece *temperatura unei substanțe reprezintă o măsură a energiei cinetice a moleculelor sale, pentru un sistem aflat la „echilibru" ea constituie o caracteristică a acestuia, fiind o mărime de stare.*

Odată admisă existența temperaturii ca parametru de stare, definit pentru orice sistem în echilibru, se pune problema măsurii ei. Prin convenție s-au ales două stări ușor reproductibile și ușor de identificat cărora li s-au atribuit anumite valori ale temperaturii, acestea constituind punctele fixe ale scării de temperatură.

Cele două stări alese definesc intervalul fundamental de temperatură. S-au ales termometre cît mai adecvate diferitelor condiții fizice de lucru și s-a efectuat gradarea lor respectînd condiția privitoare la capetele intervalului fundamental.

Scara centigradă sau Celsius. Punctele fixe ale acestei scări de temperatură sînt : *punctul de topire al gheții căruia i se atribuie valoarea de zero grade Celsius* (°C) *și punctul de fierbere al apei prin convenția valoarea de 100 grade Celsius* (°C). Unitatea de măsură a temperaturii în această scară este gradul Celsius sau gradul centigrad (°C) care reprezintă a suta parte din intervalul fundamental ales.

Scara Réaumur. Intervalul fundamental ales este același ca și în cazul scării Celsius, diferența constînd în alegerea punctelor fixe ale scării. Se atribuie punctului de topire al gheții valoarea de zero grade Réaumur (0°R) și punctului de fierbere al apei valoarea de 80 grade Réaumur (°R). A optzecea parte a acestui interval reprezintă gradul Réaumur (°R).

Scanned with OKEN Scanner

Scara Fahrenheit. Utilizează același interval fundamental, punctele ei fixe fiind punctul de topire al gheții avînd valoarea de 32 grade Fahrenheit (°F) și punctul de fierbere al apei căruia i se atribuie valoarea de 32 grade Fahrenheit (°F). A suta optzecea parte a acestui interval se numește grad Fahrenheit (°F).

Scara termodinamică absolută sau Kelvin. Pentru definirea acestei scări s-a ales un punct fix — originea scării — căruia i s-a atribuit valoarea de zero grade absolute sau zero grade Kelvin și o unitate de măsură — gradul centigrad. Prin urmare, unitatea de măsură a scării termodinamice absolute, gradul Kelvin (°K) este egală cu unitatea de măsură a scării Celsius — gradul centigrad Celsius (°C).

După cum s-a arătat, temperatura de zero grade absolut este temperatura la care energia internă a moleculelor datorită mișcării de translație și rotație este nulă, iar energia datorită mișcării de vibrație este minimă.

Valoarea temperaturii de zero absolut în scara termodinamică centigradă este aproximativ — 273,15°C.

Dacă θ este valoarea temperaturii într-o scară centigradă, valoarea ei măsurată de la zero absolut (temperatura absolută) T, este:

$$T = \theta + 273{,}15°K.$$

Relația dintre unitățile de măsură ale scărilor termodinamice este

$$1°C = 1°K = \frac{4}{5}\,°R = \frac{9}{5}\,°F$$

iar aceea dintre exprimarea unei temperaturi în diferitele scări termodinamice are forma:

$$°C = (273{,}15 + \theta°C)°K = \frac{4}{5}\,\theta°R = \left(\frac{9}{5}\,°C + 32\right)°F$$

Pentru simplificarea la calcule mai puțin pretențioase, cum sînt calculele tehnice în general, este suficient să se ia valoarea de 273°C pentru zero absolut.

Scanned with OKEN Scanner

7. PROPRIETĂȚI ALE ELEMENTELOR

7.1. DIMENSIUNILE IONILOR. RAZA IONICĂ

După cele discutate pînă acum se poate trage concluzia că : coeziunea mediului cristalin ionic este asigurată de echilibrul care există între forțele electrostatice de atracție, care se exercită între diverși ioni din cristal și forțele de repulsie care se manifestă între doi ioni vecini, cînd ei se apropie suficient.

Forțele electrostatice pot fi calculate presupunînd că sarcinile lor sînt punctiforme și plasate în centrul lor. Forțele repulsive rezultă din repulsia creată de norii electronici din jurul fiecărui ion. De aceea, nici nu există o copenetrație de nori electronici aparținînd a doi ioni diferiți.

Totul se petrece ca și cînd am considera cristalul ionic juxtapunere de mici sfere, de diametre diferite și ale căror centre se găsesc în nodurile cristalului.

Cum s-a mai arătat, forțele de repulsie cresc considerabil cînd distanța între ioni devine mai mică decît distanța de echilibru ceea ce permite să se presupună că „sferele" reprezentative ale acestor ioni sînt cotangente în cristal și formează un aranjament regulat. Aceasta implică ca dimensiunea unui ion să fie o caracteristică a lui proprie. Ea va fi determinată de forța atractivă ce o exercită nucleul asupra straturilor electronice periferice și va depinde de nucleul ionului și de straturile electronice succesive care fac un ecran între nucleu și stratul periferic.

Dacă un ion se comportă într-un cristal ionic ca o sferă aproape rigidă, sîntem înclinați să-i atribuim o rază, această rază se numește *rază ionică*. Raza ionică a unui element este o constantă a ionului respectiv.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se cunoaşte sub o formă sau alta distanţa interionică — adică suma razelor celor doi ioni asociaţi — este suficient să se cunoască valoarea razelor unuia dintre ioni pentru a o calcula pe cealaltă.

$$R = r^- + R^+$$

Se deduce:

$$r^- = R^+ + r^+.$$

7.2. POLARIZIBILITATE ŞI PUTERE POLARIZANTĂ

Dacă se apropie doi ioni A^+ şi B^- pînă la poziţia lor de echilibru, tipul de legătură ce se formează depinde de influenţa unuia sau altuia.

Ionul pozitiv atrage electronii şi respinge nucleul ionului negativ — îl deformează sau îl *polarizează*. Dacă această polarizare este slabă, rezultă o legătură ionică. Dacă este mai serioasă, electronii pot fi smulşi de la ionul negativ spre cel pozitiv provocînd o covalenţă.

Importanţa acestei deformări a ionilor depinde de puterea acestora de a deforma şi de aptitudinea altora de a se deforma (polariza). În general puterea polarizantă variază în funcţie de sarcina acestuia şi în sens invers a mărimii atomului. Ionii negativi sînt mai polarizabili decît cei pozitivi, căci variaţiile sarcinii nucleare efective fac mai puţin solide legăturile electronilor. Pe de altă parte, ionii negativi sînt mai voluminoşi şi sînt polarizabili. Fajans a stabilit că legătura covalentă se formează de preferinţă cu ioni pozitivi mici, ioni negativi voluminoşi şi ioni puternic încărcaţi.

7.3. POTENŢIAL DE EXCITARE ŞI IONIZARE

J. Franck şi G. Hertz între 1915 şi 1920 au determinat experimental energiile de legătură a electronilor unui atom cu nucleul, cum şi diferitele niveluri de energie susceptibile să fie ocupate de electroni. Ele sînt relative variaţiilor conductibilităţii unui gaz sub o presiune oarecare, cînd el este supus unor şocuri de electroni accelerați printr-o diferenţă de potenţial variabilă. Aceste experienţe au dus la următoarele constatări: dacă un electron, cu o energie cinetică uşoară, intră în coliziune cu un atom, acest electron sare fără să-şi piardă energia sa cine-

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se cunoaşte sub o formă sau alta distanţa interionică — adică suma razelor celor doi ioni asociaţi — este suficient să se cunoască valoarea razelor unuia dintre ioni pentru a o calcula pe cealaltă.

$$R = r^- + R^+$$

Se deduce:

$$r^- = R^+ + r^+.$$

7.2. POLARIZIBILITATE ŞI PUTERE POLARIZANTĂ

Dacă se apropie doi ioni A^+ şi B^- pînă la poziţia lor de echilibru, tipul de legătură ce se formează depinde de influenţa unuia sau altuia.

Ionul pozitiv atrage electronii şi respinge nucleul ionului negativ — îl deformează sau îl *polarizează*. Dacă această polarizare este slabă, rezultă o legătură ionică. Dacă este mai serioasă, electronii pot fi smulşi de la ionul negativ spre cel pozitiv provocînd o covalenţă.

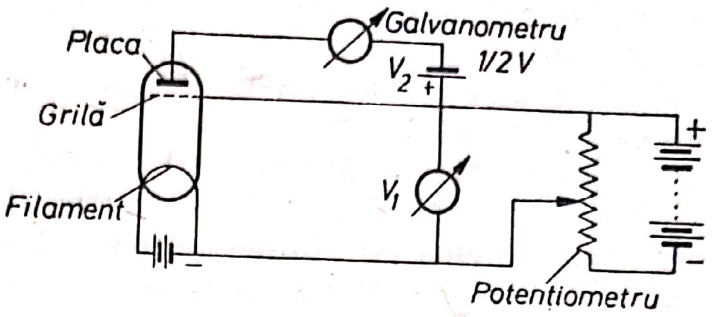
Importanţa acestei deformări a ionilor depinde de puterea acestora de a deforma şi de aptitudinea altora de a se deforma (polariza). În general puterea polarizantă variază în funcţie de sarcina acestuia şi în sens invers a mărimii atomului. Ionii negativi sînt mai polarizabili decît cei pozitivi, căci variaţiile sarcinii nucleare efective fac mai puţin solide legăturile electronilor. Pe de altă parte, ionii negativi sînt mai voluminoşi şi sînt polarizabili. Fajans a stabilit că legătura covalentă se formează de preferinţă cu ioni pozitivi mici, ioni negativi voluminoşi şi ioni puternic încărcaţi.

7.3. POTENŢIAL DE EXCITARE ŞI IONIZARE

J. Franck şi G. Hertz între 1915 şi 1920 au determinat experimental energiile de legătură a electronilor unui atom cu nucleul, cum şi diferitele niveluri de energie susceptibile să fie ocupate de electroni. Ele sînt relative variaţiilor conductibilităţii unui gaz sub o presiune oarecare, cînd el este supus unor şocuri de electroni accelerați printr-o diferenţă de potenţial variabilă. Aceste experienţe au dus la următoarele constatări: dacă un electron, cu o energie cinetică uşoară, intră în coliziune cu un atom, acest electron sare fără să-şi piardă energia sa cine-

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 7.1. Experiența lui Frank și Hertz.



tică ; se poate considera șocul elastic ; dar dacă crește energia cinetică a electronului, lansîndu-l la o mare diferență de potențial, sosește un moment cînd electronul cedează o parte din energia sa atomului pe care l-a ciocnit ; șocul nu mai este elastic ; în această coliziune, unul din electronii atomului poate fi adus în stare excitată ; sau chiar, dacă puterea șocului este suficientă, să fie smuls din atom — *atomul devine* atunci *ionizat* ; electronul, autorul șocului neelastic, a pierdut astfel o parte din energia sa cinetică, iar energia pe care o păstrează (conservă) nu mai este decît diferența între valoarea inițială și aceea pe care a cedat-o.

Montajul utilizat de Franck și Hertz este prezentat în fig. 7.1.

Un filament încălzit emite electroni care sînt accelerați de o diferență de potențial variabilă V_1 între filament și grilă. Un oarecare număr din acești electroni sînt atrași de grilă, alții, datorită energiei lor cinetice, trec prin grilă și ajung la placă, pierzînd o parte din energia lor pentru a „lupta“ contra unei diferențe de potențial V_2 între grilă și placă. Această diferență de potențial este slabă, aproximativ o jumătate de volt și un curent, care trece între filament și placă, imediat ce V_1 este superior lui V_2, se poate măsura cu un galvanometru introdus în circuitul grilă-placă. Intensitatea acestui curent crește cînd crește V_1 cu condiția ca electronii să sufere numai ciocniri elastice ; dar intervine un moment cînd tensiunea acceleratoare V_1 este suficientă pentru ca energia cinetică luată de electron să depășească energia de excitare a atomului pe care îl întîlnește. Există atunci, în momentul șocului, trecerea acestuia din stare normală în stare excitată. Cum electronul, după șoc, nu-și păstrează decît energia cinetică egală cu diferența între energia sa cinetică și energia de excitare a atomului pe care l-a întîlnit, energia cinetică reziduală care-i rămîne acestui electron nu-i mai este suficientă pentru a-i permite să atragă placa, de-a lungul cîmpului antagonist care se opune mișcării lui ; intensitatea curentului plăcii descrește deci brusc.

Dacă se trasează o curbă în aceste condiții, variațiile intensității curentului plăcii în funcție de diferența de potențial accelerator, V_1, va înregistra o cădere bruscă pentru valori ale lui V_1, care vor permite

Scanned with OKEN Scanner

transferul electronului atomului de gaz din starea sa fundamentală, la primul nivel excitat. Acest voltaj particular V_1 este numit primul voltaj critic al elementului în discuție, sau încă, primul său *potențial de excitare* (*ionizare*).

Dacă se continuă să crească V_1, curentul va crește din nou în galvanometru, pentru că electronii păstrează, după șocul activant, suficientă energie pentru a ajunge pe placă. Curentul va cădea din nou cînd potențialul accelerator V_1 va fi foarte ridicat pentru a aduce atomul în următoarea (a doua) stare excitată ; V_1 va fi al doilea potențial de excitare și tot astfel pînă cînd V_1 va fi destul de mare pentru ca electronul astfel accelerat să poată expulza complet din atom unul din electronii săi. Atunci atomul se ionizează — adică a fost atins potențialul de ionizare și energia cinetică acumulată de electron pentru a ajunge la acest rezultat va fi egală cu energia de ionizare a atomului.

Dacă atomul posedă mai mulți electroni pe straturile sale periferice, este evident că aceeași tehnică va permite măsurarea tuturor potențialelor de ionizare în funcție de numărul electronilor periferici.

7.4. POTENȚIAL DE IONIZARE ȘI FORMAREA CATIONILOR

Formarea ionilor este legată de capacitatea acestor atomi să accepte sau să cedeze unul sau mai mulți electroni și de cantitățile de energie puse în joc în aceste condiții. Cantitatea de energie necesară extracției unui electron de la un atom este măsurată de potențialul său de ionizare, respectiv de potențialul de primă ionizare, dacă este vorba de un singur electron.

Cu cît acest potențial este mai ridicat cu atît electronul este rupt mai greu de la atomul neutru și cu atît este deci mai stabil stratul corespunzător de electroni. Și invers, cînd acest potențial este inferior este ușor de obținut ionul corespunzător adică formarea cationului.

Urmărind în fig. 7.2. diagrama variației potențialului de primă ionizare în funcție de numărul atomic Z se observă :

1. Gazele rare posedă cele mai ridicate potențiale de ionizare.

2. Elementele care le precedă imediat, metalele alcaline, au potențialele cele mai coborîte. Ele sînt deci cele pentru care va fi foarte ușor să devină cationi prin cedarea unui electron (Li^+, Na^+, K^+, Cs^+, Rb^+). În acest caz, pierderea unui electron de la atomul neutru, deci cationii respectivi, vor avea o structură electronică similară gazului rar care le precede în sistemul periodic — adică o structură ns^2, np^6. Aceste două substraturi externe *ns* și *np* sînt saturate și cationii corespunzători au o structură relativ stabilă.

Scanned with OKEN Scanner

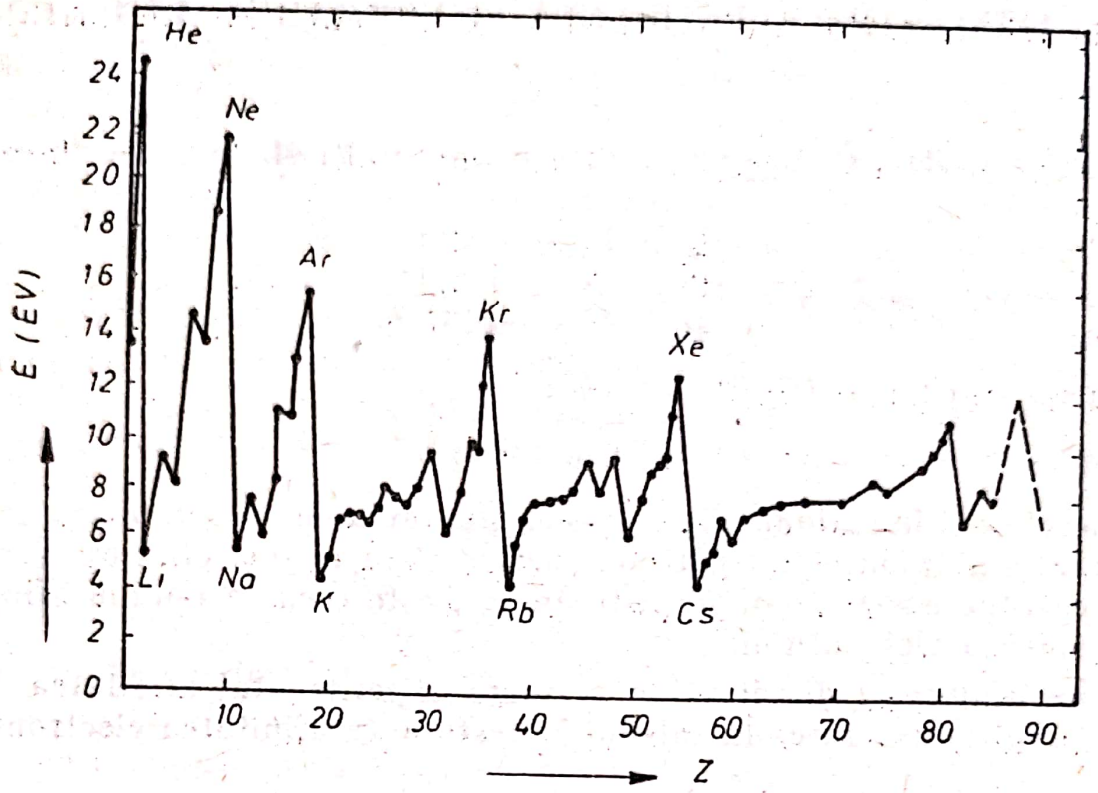


Fig. 7.2. Dependența potențialului de ionizare E de numărul atomic Z.

În concluzie — pentru ca un atom neutru să se transforme în cation, el trebuie să poată pierde ușor un electron sau mai mulți — adică să aibă un potențial de ionizare mic, iar ionul format să corespundă unei formații electronice stabile și să posede el însuși un potențial de ionizare ridicat.

Dacă se urmărește în continuare diagrama din fig. 7.2 se constată că și alte elemente au potențiale mai scăzute decît gazele rare dar mai ridicate decît altele.

Electronul np^1, care caracterizează borul, aluminiul, galiul, indiul este mai ușor de cedat și cationii care se formează sînt relativ stabili, dar nu atît de stabili ca gazul rar deoarece straturile respective $ns^2\ np^1$ sînt nesaturate. Stabilitatea cationilor va evolua descrescînd calitativ în ordinea :$1s^2$-$ns^2\ np^6\ ns^2\ np^6\ nd^{10}$.

În ce privește cedarea de electroni se poate deci concluziona că, cu cît atomul neutru inițial este mai greu, cu atît potențialul lui de primă ionizare este mai scăzut și cu atît deci formarea cationului pornind de la atomul neutru este mai ușoară. Aceasta se explică astfel : cu cît atomul este mai greu, cu atît numărul straturilor de electroni este mai important și ca atare electronii care vor părăsi atomul sînt mai depărtați, vor suferi o slabă atractivitate a nucleului și deci vor fi ușor separați de atom.

Scanned with OKEN Scanner

7.5. AFINITATEA ELECTRONICĂ ŞI FORMAREA ANIONILOR

Dacă un element acceptă unul sau mai mulţi electroni se formează anioni.

Ex. :

$$F_2 + 2e \longrightarrow 2F^-$$
$$Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^-$$
$$O_2 + 2e \longrightarrow 2O^{-2}$$

Ei au toţi structură de gaz rar :

$$1s^2 \text{ sau } ns^2\, np^6.$$

La fel ca şi la cationi, uşurinţa sau greutatea cu care un atom neutru formează un anion este legată de energia pusă în joc, cînd un electron se fixează pe acest atom. Această energie este ceea ce numim afinitate electronică a elementului.

Este mult mai dificil să se măsoare experimental afinitatea decît potenţialul de ionizare. În tabelul 7.1 este dată afinitatea electronică a

Tabelul 7.1

Afinitatea electronică a halogenilor

Atom	F	Cl	Br	I
Afinitate în eV	3,78	3,63	3,54	3,24

halogenilor, afinitate care indică energia care se degajă cînd are loc o captare de electroni de către un element. Se constată că această cifră este mică şi în orice caz inferioară, în valoare absolută, energiei care ar fi necesară la formarea unui cation. Cum structura anionului este totdeauna aceea a gazului inert cel mai apropiat, valoarea afinităţii electronice este mai puţin semnificativă decît a potenţialului de ionizare. Ea aduce totuşi cîteva indicaţii interesante asupra uşurinţei cu care se poate forma un anion.

Ionizarea poate să se facă deci prin pierdere sau cîştig de electroni. Numărul electronilor pe care un atom poate să-i cedeze sau să-i capteze pentru a forma un ion depinde de locul lui în sistemul periodic. Elementele situate la stînga au mai mulţi electroni decît gazul rar care le precede. Ele pot ceda aceşti electroni şi să formeze ioni cu una, două, trei sarcini electrice pozitive. Ele se numesc elemente electropozitive. Dinspre cealaltă parte, venind din dreapta spre stînga sistemului lipsesc unu, doi, trei, patru electroni pentru a atinge structura gazului

Scanned with OKEN Scanner

rar următor. Ele pot să capteze electronii respectivi pentru a avea structura gazului rar și sînt numite elemente electronegative.

Numărul sarcinilor pe care pot să-l capteze sau să-l cedeze atomii pentru a forma ioni corespunde unei noțiuni empirice de valență sau electrovalență.

Elementele situate în mijlocul tabelului cum sînt carbonul, siliciul etc. pot, după caz, să formeze fie ioni pozitivi, fie ioni negativi. Aceasta depinde de elementul cu care se va asocia. Dacă este un metal alcalin, acesta va ceda ușor electronii și carbonul va deveni ion negativ (carburi metalice). Dacă din contră acesta va fi un halogen (captator de electroni) carbonul sau siliciul va deveni pozitiv (CCl_4, $SiCl_4$). De aici se pot deci deduce cîteva concluzii generale și anume:

1. *Elementele electropozitive sînt donori de electroni.*
2. *Elementele electronegative sînt captori de electroni.*

Se spune *electrophili* pentru aceștia și *nucleophili* pentru primii.

3. Caracterul electropozitiv sau electronegativ poate să fie mai mult sau mai puțin net, mai mult sau mai puțin accentuat: el prezintă gradații.

Se poate presupune o clasare a elementelor în ordinea electronegativității. Pe aceeași linie în sistemul periodic caracterul electropozitiv diminuează pornind de la metalele alcaline spre dreapta iar caracterul electronegativ se accentuează în același sens.

7.6. ELECTRONEGATIVITATE

Electronegativitatea EN se poate defini ca tendința unui atom de a atrage electronii cînd este combinat într-un compus. În general această atracție este mai puternică cînd este vorba de atomi mici (ca rază atomică) adică cînd sînt mai electronegativi. Atomii ale căror straturi electronice sînt aproape complete vor avea electronegativități mai mari decît cei ale căror straturi sînt mai puțin ocupate de electroni.

Se poate considera potențialul de ionizare P.I. și afinitate electronică A.E. ca măsuri ale electronegativității. În acest sens Mülliken consideră electronegativitatea ca media celor două energii. Valoarea ei în general admisă pînă acum de oamenii de știință se determină conform formulei:

$$EN = \frac{\text{P.I.} + \text{A.E.}}{130}$$

Scanned with OKEN Scanner

P.I. și *A.E.* sînt exprimate în Kcal/mol. Deoarece electronegativitățile sînt mai puțin cunoscute, studiul lor se efectuează în general pe studiul energiilor de legătură.

Cîteva valori ale electronegativității unor elemente se dau foarte succint în paranteze : Li (1,0), Be (1,5), B (2,0), C (2,5), N(3,0), O (3,5), F (4,0), Cl (3,0), Br (2,8), I (2,5).

Legăturile covalente sînt formate de elemente cu E.N. — asemănătoare, iar legăturile ionice din elemente cu E.N. foarte diferită.

În general, legătura între doi atomi A și B va fi intermediară între legătura pur covalentă A—B și legătura pur ionică A^+, B^-. Ea posedă un caracter parțial ionic, care crește forța legăturii și deci energia sa. Practic, legătura se stabilizează prin rezonanță. Energia de rezonanță = = Energia legăturii reale minus energia corespunzătoare unei legături 100% covalente.

Pauling a stabilit că diferența de electronegativitate între doi atomi este egală cu 0,208 $\sqrt{\Delta}\ \Delta$ — fiind energia de rezonanță (în eV). Pentru a evalua această diferență trebuie cunoscută energia legăturii reale și energia corespunzătoare legăturii 100% covalente. Prima se poate măsura dar a doua trebuie să fie calculată presupunîndu-se că energia unei legături 100% covalente este egală cu media aritmetică a energiilor moleculelor covalente A—A și B—B. Această metodă însă nu a dat totdeauna rezultate corecte.

Pauling a propus atunci să se ia în calcul media geometrică a acestor energii

$$E(\text{A—B 100\% cov}) = \sqrt{E(\text{A—A}) \cdot E(\text{B—B})}$$

Energia de rezonanță este egală cu energia legăturii reale minus factorul $0{,}208\sqrt{\Delta}$

$$\sqrt{E_{A-B} \cdot E_{B-B}}\ \text{[Kcal]}\ \Delta = \frac{E\ \text{rezonanță}}{23{,}06}$$

Pauling a calculat pentru numeroase legături factorul $0{,}208\sqrt{\Delta}$ și a găsit astfel electronegativitatea pentru mulți atomi.

8. STĂRILE DE AGREGARE ALE MATERIEI

8.1. GENERALITĂŢI

Substanţele pot exista în trei stări de agregare: solidă, lichidă şi gazoasă, trecerile de la o stare la alta fiind condiţionate de valorile parametrilor temperatură şi presiune. În general, starea gazoasă este favorizată de temperaturi ridicate şi presiuni reduse iar starea solidă de temperaturi coborîte şi presiuni mari. În cadrul unui capitol anterior a fost discutată semnificaţia fizică a acestor caracteristici, arătîndu-se modul în care valorile lor acţionează asupra energiei moleculelor constituente ale substanţei respective.

Orice substanţă în condiţii normale de temperatură şi presiune se caracterizează printr-o anumită *stare de agregare*. Cînd se spune despre o anumită substanţă că este un gaz, un lichid sau un solid, se indică starea de agregare a acesteia tocmai în aceste condiţii. Prin modificarea parametrilor temperatură şi presiune la anumite valori caracteristice fiecărei substanţe se schimbă starea de agregare a acesteia. Unele substanţe, solide la temperatura obişnuită, nu trec în stare lichidă decît la temperaturi mult mai ridicate. Grafitul, de exemplu, se topeşte la circa 3 500°C şi cam la aceeaşi valoare a temperaturii trece şi în stare gazoasă. Prin urmare domeniul de existenţă a stării solide a acestuia este foarte larg, starea solidă menţinîndu-se pe o scară întinsă de variaţie a temperaturii. Dimpotrivă, heliul gazos la temperatură obişnuită, devine solid abia la temperaturi sub —268°C şi presiuni de peste 2,5 at.

Pentru orice substanţă se poate realiza această trecere dintr-o stare de agregare în alta acţionînd asupra unuia sau amîndurora dintre parametrii (temperatură şi presiune).

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de omogenizare al particulelor constituente ale substanțelor scade de la corpurile solide cristalizate la cele lichide, sticloase sau amorfe, devenind inexitent la gaze, în paralel cu scăderea intensității forțelor de interacțiune dintre molecule. În timp ce la solide și lichide aceste forțe au valori mari întrucît particulele sînt aproape în contact unele cu altele, determinînd puncte de fierbere și topire mari, la gaze aceste interacțiuni sînt foarte slabe.

Solidele au formă proprie și volum constant, marea majoritate fiind cristalizate, chiar atunci cînd forma cristalelor nu se poate vedea cu ochiul liber (aceasta reprezentînd însă o caracteristică a oricărei substanțe solide). Substanțele cristalizate se transformă în lichide cînd sînt încălzite pînă la o anumită temperatură fixă, punctul de topire, a cărui valoare coincide cu temperatura la care lichidul respectiv se solidifică ; la această temperatură coexistă ambele faze solidă și lichidă. Punctul de topire nu variază decît puțin cu presiunea.

Substanțele solide amorfe se comportă ca lichide cu o frecare internă foarte mare, la care se menține proprietatea de curgere, corespunzînd unei deformări permanente. Spre deosebire de solidele cristalizate, cele amorfe nu au un punct de topire fix ; prin încălzire substanța se înmoaie treptat pînă ce devine lichidă.

Lichidele au, ca și solidele, *un volum propriu ce nu variază decît foarte puțin cu presiunea* (la presiuni foarte mari) *dar nu au formă fixă.*

În majoritatea cazurilor, gradul de împachetare al particulelor solidelor este mai mare decît al lichidelor ; din această cauză corpurile solide se caracterizează prin valori mai mari ale densității. Există însă și excepții în care atomii lichidului sînt mai împachetați decît cei ai solidului. Lichidele au proprietatea de a forma suprafețe între ele și vaporii lor sau față de alte lichide. Prin încălzire la o anumită temperatură numită *punct de fierbere*, avînd o valoare determinantă pentru o substanță, în condiții date de presiune, lichidele trec prin vaporizare în stare gazoasă. Prin răcirea vaporilor, aceștia condensează, trecînd în stare lichidă la aceeași temperatură cu cea de fierbere a lichidului. Prin urmare, temperatura de fierbere coincide cu temperatura de condensare, deci coexistă faza lichidă și gazoasă a substanței. Punctul de fierbere crește odată cu creșterea presiunii.

Un solid nu poate fi supraîncălzit (încălzit peste punctul de topire) fără să se topească, pe cînd un lichid poate fi supraîncălzit fără a se evapora sau subrăci — fără a se solidifica.

Gazele se caracterizează prin tendința lor de expansiune, în sensul de a ocupa în mod uniform tot spațiul pe care-l au la dispoziție, tendință generată de interacțiunile reduse dintre particule. Densitatea gazelor fiind mult mai mică decît a lichidelor și solidelor, în acest caz factorul presiune va influența mult volumul gazelor.

Scanned with OKEN Scanner

8.2. STAREA GAZOASĂ

8.2.1. Caracteristici generale

Caracterul mai pronunţat de generalitate şi mai simplist al legităţilor ce guvernează starea gazoasă a permis un studiu aprofundat al ei înainte de elucidarea problemelor legate de celelalte stări de agregare.

Se numeşte gaz starea de agregare a materiei caracterizată prin aceea că nu are volum şi formă proprie, ocupînd întreg spaţiul disponibil.

În cadrul capitolului anterior s-a arătat că parametrii ce caracterizează starea unui gaz sînt:

— *temperatura* — reprezentînd o măsură a energiei moleculelor aflate în mişcare browniană;

— *presiunea* — datorată ciocnirii moleculelor gazului cu pereţii vasului în care se găseşte. Unităţile de măsură pentru presiune şi relaţiile dintre ele sînt prezentate în capitolul respectiv;

— *presiunea absolută* — reprezintă presiunea al cărei punct zero corespunde vidului absolut. Pentru a specifica că este vorba despre presiune absolută se notează atmosferele tehnice cu ata; în cazul în care indicarea presiunii nu este urmată de alte precizări apare ca subînţeles că este vorba despre presiunea absolută;

— *presiunea efectivă* — reprezintă presiunea al cărui punct zero corespunde presiunii atmosferice, deci este diferenţa dintre presiunea internă şi presiunea exterioară; atunci cînd presiunea exterioară este diferită de cea atmosferică trebuie menţionat dacă presiunea efectivă este diferenţa pînă la o atmosferă sau pînă la presiunea exterioară. Presiunea efectivă se exprimă în atmosfere tehnice efective — ate. Deci:

$$x \text{ ate} = (x + 1)\text{ata} \tag{8.1}$$

— *vidul sau vacuumul* — utilizat pentru presiuni subatmosferice reprezintă diferenţa dintre presiunea atmosferică şi presiunea absolută internă. Uneori se exprimă depresiunea în procente faţă de presiunea atmosferică. De exemplu, o presiune de 100 mm Hg se exprimă prin vid de 86,8% adică:

$$\frac{760 - 100}{760}\ 100 = 86{,}8\%$$

— *volumul* — egal cu volumul vasului în care se află acel gaz.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, transformările pe care le poate suferi un gaz sînt legate de posibilităţile de variaţie şi interdependenţă ale acestor trei parametri, aceste transformări putînd fi :

— *izoterme* — la temperatură constantă ;

— *izobare* — la presiune constantă ;

— *izocore* — la volumul constant.

S-a arătat că se poate defini aşa-numitul *gaz ideal* sau perfect — reprezentînd gazul aflat în asemenea condiţii de temperatură şi presiune, încît volumul moleculelor sale să fie neglijabil în raport cu volumul total al gazului ; în cazul gazului perfect moleculele pot fi considerate puncte materiale (adimensionale, caracterizate doar prin masa lor), între care nu se exercită interacţiuni.

Legile gazelor ideale au fost descoperite pe cale empirică, fundamentarea lor teoretică efectuîndu-se abia după ce s-au pus bazele teoriei atomo-moleculare.

8.2.2. Legile gazelor perfecte

Se numeşte gaz perfect gazul aflat în asemenea condiţii de temperatură şi presiune încît volumul moleculelor să fie neglijabil în raport cu volumul total al gazului. Gazele îndeplinesc calitatea de gaz perfect cînd sînt în condiţii de temperatură şi presiune depărtate de condiţiile de lichefiere.

Moleculele gazului perfect au o mişcare de translaţie cunoscută sub denumirea de *mişcarea browniană.*

Între ele nu acţionează forţe intermoleculare. Moleculele gazului perfect pot fi considerate puncte materiale, deci fără dimensiuni, numai cu masă.

8.2.2.1. **Legea lui Avogardo.** *Volume egale de gaze ideale aflate în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune conţin acelaşi număr de molecule.*

Se consideră două gaze perfecte, masele unei molecule din cele două gaze fiind m_1 şi m_2, iar vitezele respective v_1 şi v_2, delimitate în spaţii egale şi aflate în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune ; în cazul în care se lasă să difuzeze un gaz în celălalt, experienţa arată menţinerea condiţiilor de temperatură şi presiune iniţiale, indicînd lipsa schimbului de energie, deci energiile cinetice ale celor două gaze sînt egale.

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2. \qquad (8.2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Datorită invariabilității presiunii de difuziune rezultă:

$$\frac{1}{3} m_1 n_1 c_1^2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 c_2^2 \tag{8.3}$$

deci:

$$n_1 = n_2. \tag{8.4}$$

Consecințele legii lui Avogardo:

Numărul de molecule dintr-un mol de substanță este totdeauna același $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ *molecule — numit numărul lui Avogardo.*

Acest număr își menține neschimbată valoarea atunci cînd gazul se lichefiază sau se solidifică. Numărul lui Avogardo a fost determinat prin diverse metode teoretice și experimentale, valorile acestuia obținute de cercetători pe diverse căi de studiu fiind foarte apropiate.

Volumul molar al tuturor gazelor în condiții normale de temperatură și presiune este constant, fiind de 22,4 l/mol = 22,4 N/m³ kmol.

Numărul de molecule dintr-un cm³ de gaz este constant și egal cu $2{,}71 \cdot 10^{19}$ *molecule, valoare cunoscută sub numele de numărul lui Roschmidt.*

Densitatea absolută a unui gaz este raportul dintre masa moleculară și volumul molar al gazului:

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{M}{22{,}4}. \tag{8.5}$$

Densitatea relativă a unui gaz în raport cu alt gaz este raportul dintre masele moleculare ale celor două gaze:

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{M}{M_0}. \tag{8.6}$$

Densitatea unui gaz în raport cu aerul este raportul dintre masa moleculară a gazului respectiv și masa moleculară a aerului:

$$\rho_{raer} = \frac{M}{M_{aer}} = \frac{M}{28{,}9}. \tag{8.7}$$

8.2.2.2. **Legea Boyle-Mariotte.** Legea Boyle-Mariotte sau legea transformărilor izoterme a fost descoperită independent unul de celălalt de R. Boyle (1662) și E. Mariotte (1676) care au enunțat-o astfel: *„La o temperatură constantă, volumul unui gaz este invers proporțional cu presiunea"*.

Expresia matematică a acestei legi este: „Produsul dintre presiunea și volumul unui gaz, menținîndu-se temperatura constantă, este constant".

$$p_0 V_0 = p_1 V_1 = \ldots = const$$

sau

$$pV = const \tag{8.8}$$

Scanned with OKEN Scanner

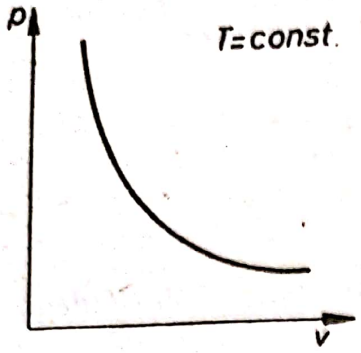


Fig. 8.1. Reprezentarea grafică a legii Boyle-Mariotte.

în care p_0 este presiunea corespunzătoare volumului V_0 al gazului, p_1 — presiunea corespunzătoare volumului V_1, în general p fiind presiunea corespunzătoare volumului V al gazului.

Reprezentarea grafică a expresiei (8.8) este o jumătate de hiperbolă echilaterală, deoarece valori negative ale presiunii și volumului nu au sens fizic (fig. 8.1). la presiuni foarte mari curba devine asimptotă la axă, deci scăderile de volum pot fi considerate neglijabile, similar, la presiuni foarte mici, variația volumului este influențată foarte puțin de modificarea presiunii.

După cum s-a menționat, descoperirea legilor gazelor perfecte a avut un caracter empiric. Explicarea lor este posibilă abia după fundamentarea *teoriei cinetico-moleculare*. Conform acestei teorii, presiunea exercitată de un gaz asupra pereților vasului în care se află este direct proporțională cu numărul de molecule care se găsesc în unitatea de volum și cu energia cinetică medie a moleculelor.

Considerînd o moleculă de masă m care ciocnește elastic peretele vasului pe o direcție perpendiculară, avînd o viteză v_1 aceasta va avea după o ciocnire o viteză egală și de sens contrar $-v_1$. Variația impulsului ei este:

$$\Delta P = mv_i - (-mv_i) = 2mv_i. \tag{8.9}$$

Prin definiție, forța este variația impulsului în raport cu timpul:

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta \tau}, \tag{8.10}$$

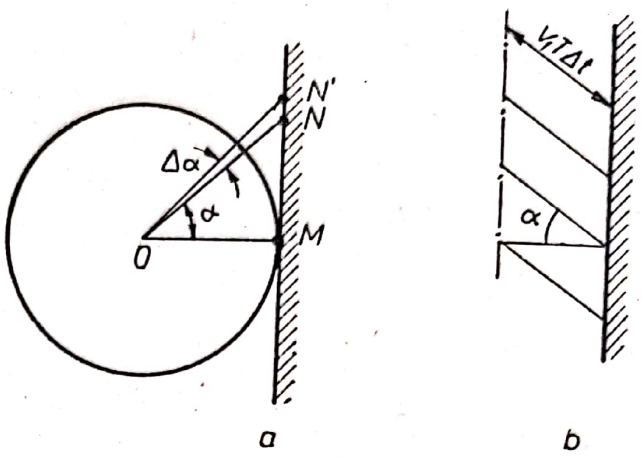
iar presiunea este forța F pe unitatea de suprafață:

$$p = \frac{F}{S}. \tag{8.11}$$

Deci pentru a determina presiunea pe care o exercită n molecule aflate în unitatea de volum, asupra pereților vasului, este necesar să se cunoască numărul de molecule ce ciocnesc unitatea de suprafață a pereților în intervalul de timp $\Delta\tau$ și impulsul acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 8.2. Determinarea presiunii moleculelor în unitatea de volum.



a b

Considerînd n molecule de masă m aflate într-un centimetru cub, numărul acelora care vor ciocni pereții cu o viteză v_i va fi n_i. Variația impulsului pentru o moleculă care ciocnește normal peretele va fi

$$\Delta P_i = mv_i - (-nv_i) = 2\ mv_i, \tag{8.12}$$

iar pentru o moleculă care îi ciocnește sub un unghi α va fi

$$\Delta P_i = emv_i \cos \alpha. \tag{8.13}$$

Considerînd originea celor n vectori viteză a celor n molecule ca fiind în centrul unei sfere, avînd raza egală cu unitatea, aceștia o vor intersecta în n puncte repartizate uniform pe sferă datorită dezordinii perfecte, deci avînd o densitate $\frac{n_i}{4\pi}$. Numărul de molecule dintr-un cm³ cu viteză v_i care fac cu direcția OM un unghi $d\alpha$ (fig. 8.2, *a*) este :

$$\frac{n_i}{4\pi} 2\pi \sin \alpha\ d\alpha = \frac{n_i}{2} \sin \alpha\ d\alpha.$$

Numărul moleculelor de acest fel care ciocnesc peretele pe o suprafață de 1 cm² în intervalul de timp $\Delta\tau$ sînt cuprinse într-un cilindru oblic cu înclinația α lungimea $v_i\Delta\tau$ și secțiunea bazei 1 cm² — (fig. 8.2, *b*) deci avînd volumul $V = v_i\Delta\tau \cos \alpha$. Acest număr este

$$\frac{n_i}{2} V_i\Delta\tau \cos \alpha \sin \alpha\ d\alpha.$$

Presiunea pe care o vor exercita aceste molecule asupra peretelui :

$$dp_i = \frac{n_i}{2} V_i\ \Delta\tau \cos \alpha \sin \alpha\ d\alpha \frac{\Delta P_i}{\Delta\tau}. \tag{8.14}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin integrarea acestei expresii între 0 și $\frac{\pi}{2}$ rezultă presiunea pe care o exercită asupra unității de suprafață a peretelui totalitatea moleculelor de masă m și viteza v_i oricare ar fi α :

$$P_i = mv_i^2 n_i \int_0^{\pi/2} \cos^2 \alpha \sin \alpha \, d\alpha.$$

Presiunea totală este :

$$p = \Sigma p_i = \Sigma \frac{n_i}{3} mv^2. \tag{8.15}$$

Pentru a efectua această sumă se introduce viteza medie $\bar{v}$ care este dată de relația :

$$\bar{v} = \frac{n_1 v_1 + n_0 v_2}{n_1 + n_2} \ldots = \frac{\Sigma n_i v_i}{\Sigma n_i}, \tag{8.16}$$

din care rezultă viteza medie patratică

$$v^2 = \frac{\Sigma n_i v_i^2}{\Sigma n_i}. \tag{8.17}$$

Deoarece $\Sigma n_i = n_i$ presiunea totală exercitată de moleculele unui gaz ocupînd un volum de 1 cm^3 va fi :

$$p = \frac{n}{3} m\bar{v}^2.$$

Considerînd un gaz care ocupă un volum V, introducînd relația $nV = N$ în expresia (8.18) se obține :

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\bar{v}^2. \tag{8.18}$$

sau

$$pV = \frac{N}{3} m\bar{v}^2 = \frac{MV^2}{3}. \tag{8.19}$$

Dat fiind că M — masa moleculară a gazului reprezintă o constantă, iar $\bar{v}^2$ este constantă la o temperatură dată, se poate spune că și primul membru al expresiei (8.19) are o valoare constantă, deci se regăsește legea empirică Boyle-Mariotte.

Trebuie menționat că această lege este valabilă numai în cazul gazelor ideale, deci nu și în cazul gazelor aflate în condiții de temperatură și presiune apropiate de cele de lichefiere.

8.2.2.3. **Legea Gay-Lussac.** Legea transformărilor izobare a gazelor perfecte a fost formulată de I. G. Gay-Lussac (1802) în felul următor : *„La presiune constantă volumul aceleiași mase de gaz variază direct proporțional cu temperatura"*. Aceeași lege se poate enunța și astfel :

„*Volumul unei anumite cantități de gaz, la presiune constantă crește cînd temperatura crește cu 1°C cu* $\frac{1}{273{,}16}$ *din volumul pe care îl avea la 0°C*“ și care se poate exprima matematic prin relația :

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \tag{8.20}$$

unde V_t reprezintă volumul gazului la t°C, V_0 — volumul său la 0°C iar α reprezintă coeficientul de dilatație izobarică a gazelor avînd în toate cazurile valoarea $\alpha = \frac{1}{273{,}16}$.

Relația (8.20) este destul de incomodă, deoarece se referă la volumul gazului în condiții normale de temperatură și presiune ($t = 0$°C $p = 1$ atm). Legea Gay-Lussac se poate exprima în *funcție de temperatura absolută* astfel : *Raportul dintre volumul aceleiași mase de gaz și temperatură este constant, dacă se menține presiunea constantă.*

Înlocuind valoarea lui α în ecuația (8.20) rezultă

$$V_t = V_0 \frac{273 + t}{273},$$

din care :

$$\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \ldots = \text{const}$$

sau :

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \tag{8.21}$$

Reprezentarea grafică a legii transformărilor izobare se poate face într-un sistem de coordonate rectangulare, luînd în abscisă parametrul temperaturii t și în ordonată volumul corespunzător — V_t conform relației (8.20) printr-o dreaptă care intersectează ordonata în punctul $V_t = V_0$ (fig. 8.3).

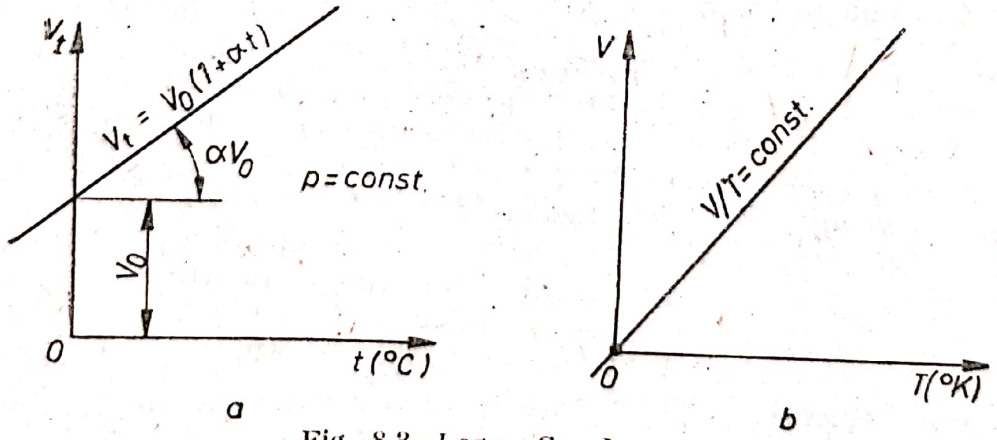


Fig. 8.3. Legea Gay-Lussac.

Variația volumului aceleiași mase de gaz funcție de temperatura absolută, conform relației (8.20) este o dreaptă ce trece prin origine, ceea ce arată că *la 0°K volumul unui gaz este zero, deci nu pot exista gaze la această temperatură.*

Teoria cinetico-moleculară explică calitativ legea Gay-Lussac astfel: odată cu ridicarea temperaturii, viteza moleculelor se mărește, tinzînd să mărească și presiunea gazului. Pentru ca presiunea gazului să rămînă aceeași este necesar ca să crească volumul său.

Din expresia (8.19) prin înmulțirea și împărțirea cu 2 rezultă:

$$pV = \frac{2N}{3}\frac{mv^2}{2}, \tag{8.22}$$

deci, în cazul în care presiunea p este constantă, volumul V depinde doar de energia cinetică medie a moleculelor $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$ dintre un mol de gaz. Energia cinetică totală a moleculelor unui gaz ideal depinzînd numai de temperatură, înseamnă că în condiții izobare volumul aceleiași mase de gaz va fi invers proporțional cu temperatura sa.

8.2.2.3. **Legea Charles.** Analog legii Gay-Lussac a transformărilor izobare, Charles enunță *legea transformărilor izocore*: „*Presiunea unei anumite cantități de gaz, la volum constant, crește cînd temperatura crește cu 1°C cu* $\frac{1}{273{,}16}$ *din presiunea aceleiași mase de gaz la* 0°C".

Notînd cu p_t — presiunea la temperatura t°C și cu p_0 presiunea la 0°C se poate scrie:

$$p_t = p_0(1 + \beta t) \tag{8.23}$$

în care β reprezintă coeficientul de mărime a presiunii în condiții izocore, avînd aceeași valoare cu α adică $\beta = \frac{1}{273{,}16}$. Introducînd valoarea lui β în ecuația (8.23)

$$p_t = p_0\frac{273 + t}{273},$$

din care se poate scrie:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \ldots = \text{const} \qquad v = \text{const}$$

sau

$$\frac{p}{T} = \text{const} \tag{8.24}$$

reprezentînd legea transformărilor izocore în funcție de temperatura absolută care se poate enunța astfel: *raportul dintre presiune și tempe-*

ratura aceleiași mase de gaz aflate în condiții izocore este constant". Sub această formă există avantajul de a nu mai fi necesară referirea la gazul aflat în condiții normale.

Reprezentarea legii transformărilor izocore se poate face conform relației (8.23) într-un sistem rectangular, în abscisă aflîndu-se temperatura în °C, iar în ordonată presiunea, rezultînd o dreaptă care intersectează ordonata în punctul p_0 sau, conform relației (8.24), presiunea gazului fiind funcție de temperatura absolută, rezultă o dreaptă ce trece prin origine (fig. 8.4).

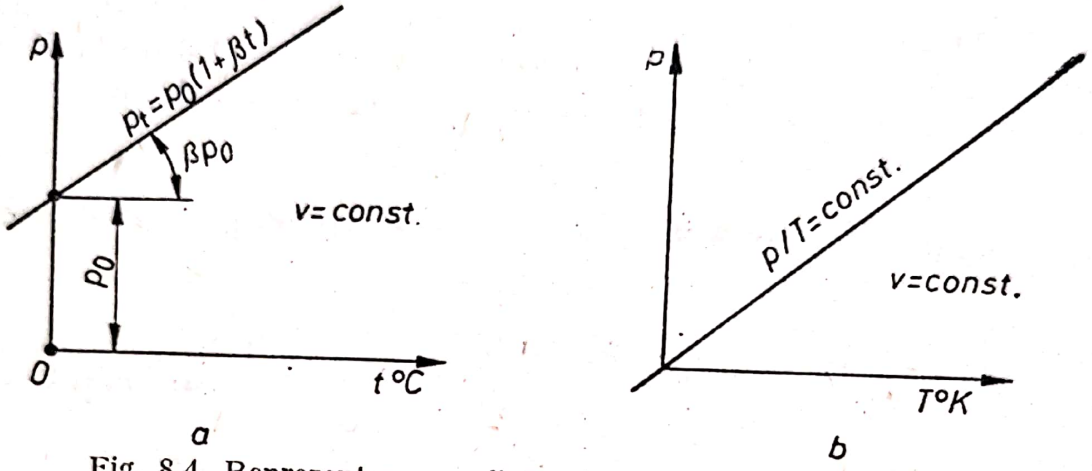


Fig. 8.4. Reprezentarea grafică a legii transformărilor izocore.

Aceasta arată că *la temperatura zero absolut, presiunea este nulă, deci nu mai există ciocniri ale moleculelor de pereții vasului în care se află*, nu mai există mișcarea de translație a moleculelor, *deci starea de gaz devine o imposibilitate*. La temperaturi foarte joase substanțele se solidifică sau se lichefiază deci nu se pot aplica legile de stare ale gazelor perfecte.

Din relația (8.22) se vede că în condițiile menținerii constante a volumului gazului, presiunea sa este funcție de energia cinetică de translație a moleculelor sale, energie ce crește odată cu creșterea temperaturii. Deci, în condiții izocore presiunea aceleiași mase de gaz va fi invers proporțională cu temperatura sa.

8.2.2.4. **Ecuația de stare a gazelor perfecte.** În cazul unui gaz ideal care suferă concomitent mai multe transformări de stare se aplică ecuația generală a gazelor perfecte cunoscută și sub numele de *ecuația lui Clapeyron*, rezultată din combinarea legilor de stare ale gazelor formulate anterior.

Presupunînd un gaz în stare inițială, avînd volum V_0 la o temperatură absolută T_0 și o presiune p_0, care suferă o serie de transformări simultane, ajungînd la starea caracterizată de volumul V, temperatura absolută T și presiunea p, se poate considera că procesul de desfășoară

în două etape. În prima etapă se menține constantă presiunea p_0, deci are loc o transformare izobară acționîndu-se numai asupra temperaturii, care va lua valoarea T, corespunzătoare unui volum V' al gazului, calculabilă cu ajutorul legii Gay-Lussac:

$$V' = \frac{V_0}{T_0} T. \tag{8.25}$$

În a doua etapă se menține temperatura constantă, modificîndu-se presiunea de la valoarea p_0 la p, volumul gazului variind de la V' la V, proces ce are loc conform legii transformărilor izoterme Boyle-Mariotte:

$$p_0 V' = pV. \tag{8.26}$$

Introducînd valoarea V' din relația (8.25) în relația (8.26) rezultă

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}, \tag{8.27}$$

sau

$$\frac{pV}{T} = \text{const.}$$

Prin urmare, raportul dintre produsul presiune x volum și temperatura absolută a aceleiași mese de gaz este constant.

Din ecuația (8.27) rezultă că cele trei mărimi care caracterizează o anumită masă de gaz, presiunea, temperatura și volumul sînt interdependente; cînd două din ele sînt date, a treia este exact determinată.

Întrucît pentru un mol de gaz, $p_0 V_0$ este o constantă și $T_0 = 273°C$ este, de asemenea, o constantă, se face notația:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_0 V_0}{273} = R, \tag{8.28}$$

în care R este o constantă naturală universală, independentă de natura gazului.

Dimensiunile acestei constante sînt:

$$R = \frac{\text{(presiune) (volum)}}{\text{(temperatură)}} = \frac{\text{(forță) (volum)}}{\text{(suprafață) (temperatură)}} =$$

$$= \frac{\text{(forță) (lungime)}}{\text{(temperatură)}} = \frac{\text{(energie)}}{\text{(temperatură)}}$$

Valorile constantei R calculate din relația (8.28) prin introducerea parametrilor $V_0 = 22{,}41$ l — volumul molar la 273°C și 1 atom este

$$R = \frac{122{,}414}{273{,}16} = 0{,}082057 \text{ l atm/mol·grd.}$$

Scanned with OKEN Scanner

În sistemul CGS :

1 atm $= 1{,}0132 \cdot 10^6$ dyn/cm^2

22,414 l $=$ 22,414 cm^3.

Deci

$$R = \frac{1{,}0132 \cdot 10^6 \cdot 22{,}414}{273{,}16} = 8{,}3143 \cdot 10^7 \text{ erg/grd} \cdot \text{mol}$$

Utilizînd ca unitate de măsură a energiei caloria 1 cal $=$ 4,1841 erg

$$R = \frac{8{,}3143 \cdot 10^7}{4{,}1843 \cdot 10^7} = 1{,}9872 \text{ cal/grd} \cdot \text{mol}$$

Din corelarea relațiilor (8.27) și (8.28) rezultă :

$$pV = RT, \tag{8.29}$$

relație cunoscută sub numele de legea de stare a gazelor ideale sau ecuația lui Clapeyron.

8.2.3. Gaze reale

8.2.3.1. **Comportarea gazelor reale.** Conform ecuației de stare a gazelor perfecte, la temperatura constantă produsul pV este constant. Gazele reale se comportă în acest fel numai la presiune foarte joasă, în mod practic

$$\frac{pV}{p_0 V_0} = f(t). \tag{8.30}$$

Pentru reprezentarea abaterilor care intervin se folosește o diagramă avînd în abscisă presiunea p și în ordonată raportul $Z = \frac{pV}{RT}$ (fig. 8.5).

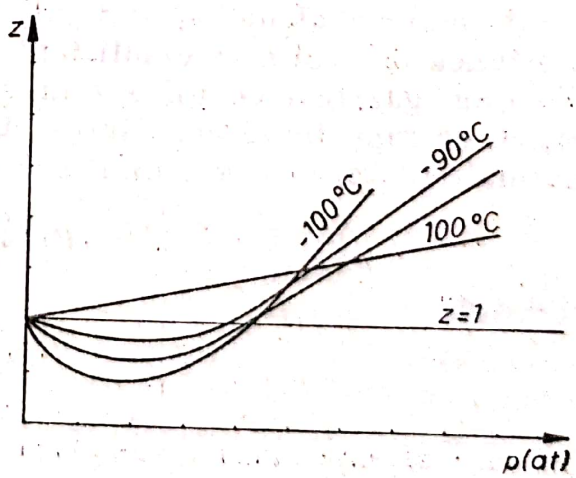


Fig. 8.5. Diagrama de compresibilitate pentru azot.

Pentru gazele perfecte, de-a lungul tuturor izotermelor, Z ar trebui să aibă valoarea $Z = 1$, deci existînd o singură izotermă comună.

Pentru gazele reale însă. se constată că pentru temperaturi joase izoterma scade, atinge un minim și apoi începe să crească. La presiunile pentru care $Z < 1$, volumul gazului este mai mic decît al unui gaz perfect la aceeași presiune, iar în zona valorilor $Z > 1$, volumul este mai mare decît al unui gaz perfect. Prin urmare, un gaz real la temperatură joasă este mai compresibil decît un gaz perfect în domeniul pentru care $Z < 1$ și mai puțin compresibil decît acesta în cazul vaporilor $Z > 1$.

Deci, în cazul gazelor reale se poate defini factorul de compresibilitate Z ca fiind măsura compresibilității gazului real comparativ cu cel perfect.

Ecuația de stare a gazelor perfecte adaptată pentru gazele reale are forma :

$$pV = Z\,RT \tag{8.31}$$

Pentru condiții normale :

$$p_0V_0 = Z_0RT_0. \tag{8.32}$$

Împărțind relațiile (8.31) la (8.32) rezultă :

$$\frac{pV}{p_0V_0} = \frac{Z}{Z_0}\frac{T}{T_0} \tag{8.33}$$

în care $p_0V_0 = 1$, $T_0 = 273{,}16$.

Deci factorul de compresibilitate al unui gaz caracterizat de valorile p, V, T este :

$$Z = Z_0pV\frac{273{,}16}{T} \tag{8.34}$$

în care Z_0 este factorul de compresibilitate în condiții normale considerat pentru calcule aproximative ca avînd valoarea $Z_0 = 1$ întrucît presiunea de 1 atm este suficient de mică pentru a fi posibilă asimilarea unui gaz real cu un gaz ideal. În cazul efectuării unui calcul mai exact, se raportează ecuația de stare pentru gazul real aflat în condiții normale (8.32) la cea a unui gaz ideal

$$p_0V_0' = RT_0 \tag{8.35}$$

din care

$$Z_0 = \frac{V_0}{V_0'} \tag{8.36}$$

în care M este masa moleculară a gazului iar d — densitatea acestuia.

Scanned with OKEN Scanner

Odată cu creșterea temperaturii minimale izotermele se deplasează spre presiuni mai ridicate, apoi sensul deplasării se schimbă, pentru ca la o izotermă determinată, minimul să corespundă valorii $p = 0$, tangenta la această izotermă pentru presiunile mici fiind orizontală, suprapunîndu-se peste izoterma gazului perfect. *Temperatura la care gazul real se comportă, la presiuni joase finite, asemănător cu un gaz perfect se numește punctul Boyle al gazului respectiv.*

Exceptînd He, N și H_2, pentru toate celelalte gaze punctul Boyle este mai mare decît temperatura camerei și corespunde unei temperaturi cu atît mai joase cu cît gazul poate fi lichefiat mai greu.

8.2.3.2. **Ecuația de stare van der Waals.** Din cele arătate anterior reiese că abaterile gazelor reale de la legile gazelor perfecte sînt cauzate de două acțiuni contradictorii : una care micșorează presiunea, mai ales în partea descendentă a unor temperaturi joase, și alta, care mărește presiunea, în zona ascendentă a izotermelor. V a n der W a a l s (1873) a arătat că aceasta se datorește existenței forțelor de atracție dintre molecule, pe de o parte și volumul propriu al moleculelor, care generează forțe de repulsie între ele la distanțe foarte mici, pe de altă parte.

Asimilînd moleculele de gaz cu niște sfere rigide, elastice de mase egale, prin ciocnirea a două bile care se ciocnesc central, bila ciocnită continuă drumul bilei cu care se ciocnește, dar mișcarea face un salt pe o distanță egală cu diametrul bilei, deci în unitatea de timp se ciocnesc mai multe molecule de pereții vasului decît s-ar ciocni dacă moleculele ar fi puncte materiale. Prin urmare, volumul disponibil mișcării moleculelor este mai mic decît volumul macroscopic al vasului, deci este necesară introducerea unei corecții de volum b — specifică fiecărui gaz reprezentînd covolumul moleculelor sale

$$p = \frac{RT}{V - b}. \tag{8.37}$$

Pentru un mol de gaz, van der Waals a calculat valoarea corecției b ca fiind de patru ori volumul real al moleculelor

$$b = N\frac{2\pi d^3}{3}. \tag{8.38}$$

Forțele de coeziune moleculară acționează la distanțe foarte mici, deci în cazul gazelor pot fi luate în considerare numai interacțiunile dintre perechi de molecule, putîndu-se neglija interacțiunile multiple.

Considerînd aceste perechi de molecule ca pe niște combinații foarte slabe, concentrația perechilor este proporționată cu $1/V^2$. Prin urmare, formarea perechilor de molecule se manifestă printr-o micșorare

Scanned with OKEN Scanner

aparentă a numărului de molecule, fiind necesară scăderea unui termen de corecție în acest sens din ecuația (8.37). Notînd cu a coeficientul de proporționalitate se obține:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \tag{8.39}$$

sau

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \tag{8.40}$$

reprezentînd legea de stare a gazelor reale a lui van der Waals.

Dacă ecuația (8.40) se scrie pentru n moli, valoarea molară a lui a trebuie înmulțită cu n^2.

Dacă din punct de vedere cantitativ ecuația lui van der Waals lasă încă de dorit, neexistînd o concordanță deplină între valorile calculate prin intermediul ei și cele determinate experimental, din punct de vedere calitativ este deplin satisfăcătoare.

8.2.3.3. **Constante critice ale gazelor.** M. Faraday încercînd să lichefieze diferite gaze a emis ipoteza că există gaze coercibile, care se pot lichefia și gaze necoercibile, care nu se pot lichefia.

T. Andrew (1869) constată că un gaz coercibil aflat la o anumită temperatură devine permanent. Prin urmare, se definește *temperatura critică a unui gaz ca fiind temperatura deasupra căreia gazul nu mai poate fi lichefiat prin comprimare izotermă. Presiunea necesară lichefierii gazului la temperatura critică se numește presiune critică*, p_c, *iar volumul ocupat de un mol de gaz la temperatura și presiunea critică se numește volum critic.*

Temperatura și presiunea critică fiind constante fizice caracteristice ale substanțelor, volumul critic reprezintă, de asemenea, o constantă. Sensul fizic al acestor caracteristici ale gazelor reiese din construirea izotermelor volum-presiune ale unui gaz oarecare. În fig. 8.6. sînt schițate cu linii continue izotermele obținute experimental și cu linii întrerupte izotermele deduse din ecuația van der Waals.

Urmărind o izotermă experimentală, se observă că pentru presiunile mici se apropie de izoterma gazelor ideale, dar se depărtează de ea odată cu creșterea presiunii.

Pentru o anumită valoare a presiunii, izoterma își schimbă direcția devenind orizontală, deci presiunea rămîne constantă în timp ce volumul scade, această porțiune corespunzînd lichefierii gazului, deci coexistenței fazelor gaz-lichid. Extremitatea din stînga porțiunii orizontale a izotermei indică terminarea lichefierii gazului, continuarea aproape verticală a izotermei reprezentînd comportarea lichidului — practic incompresibil — la mărirea presiunii.

Scanned with OKEN Scanner

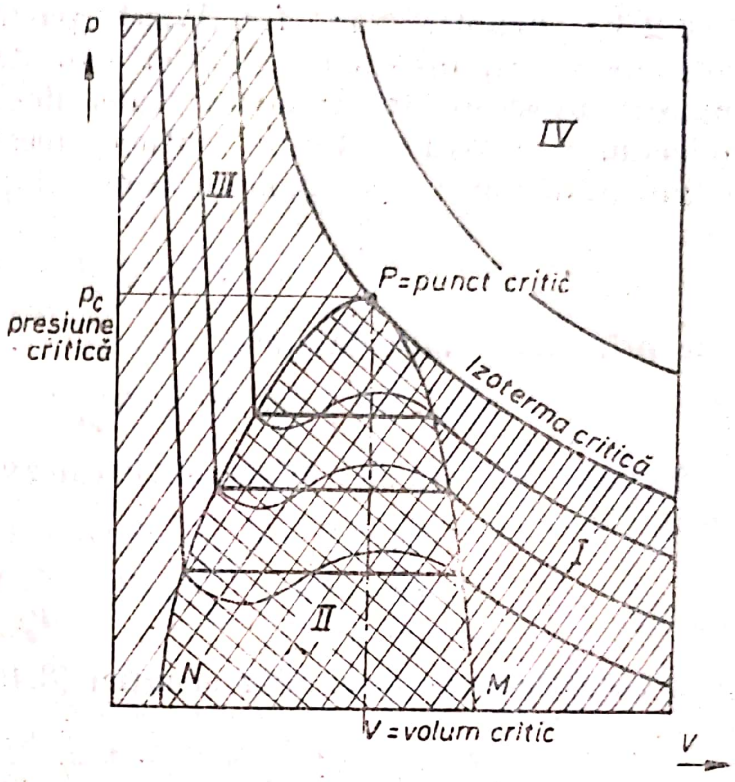


Fig. 8.6. Izoterme, volum-presiune ale unui gaz real;
I — vapori supraîncălziți ; *II* — vapori umezi ; *III* — lichid ; *IV* — gaz perfect.

Locul geometric al porțiunilor orizontale ale diferitelor izoterme experimentale este o curbă *MPN* numită *curbă limită*, porțiunea *PM* reprezentînd curba limită superioară care separă zona *I* a gazului condensabil (vapori) de zona *II* a amestecului mixt lichid-vapori (zona vaporilor umezi), iar porțiunea *PN* reprezentînd curba limită inferioară ce separă zona *II* de zona *III* a lichidului ; *curba limită superioară se numește și linie de condensare sau linia lichidului, iar curba limită inferioară — linia de fierbere sau linia vaporilor.*

Spre deosebire de izotermele experimentale care în domeniul delimitat de curba limită sînt orizontale, izotermele van der Waals au în această zonă forma de S (ecuația este de gradul trei în V) ; totuși, în anumite condiții se pot obține puncte de echilibru gaz-lichid care să se suprapună peste cele rezultate din această ecuație.

Odată cu creșterea presiunii, porțiunile orizontale ale izotermelor se micșorează, pentru ca la o anumită valoare a presiunii porțiunea orizontală a izotermei să devină un punct *P* ; acest punct numit punct critic este punctul de contact al tangentei orizontale la curba limită și are drept coordonate — volumul critic — V_c, presiunea critică — p_c și temperatura critică — T_c.

Izoterma corespunzătoare punctului critic se numește *izoterma critică* și desparte zona *IV* a gazului necondensabil de celelalte zone. La temperaturi mai mari decît temperatura critică, gazul nu poate fi lichefiat oricît s-ar mări presiunea.

Scanned with OKEN Scanner

8.2.3.4. **Ecuația van der Waals generalizată în mărimi reduse.** O izotermă corespunzătoare ecuației van der Waals poate avea pentru anumite presiuni trei rădăcini reale, deci trei valori pentru volumul molecular; pentru izoterma critică, acestea se confundă, existînd o singură rădăcină triplă egală cu volumul critic; deci este valabilă ecuația:

$$(V - V_c)^3 = 0, \tag{8.41}$$

care prin dezvoltare devine:

$$V^3 - 3V_cV^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0. \tag{8.42}$$

Ecuația lui van der Waals (8.40) dezvoltată în condițiile punctului critic fiind:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c}\right) V^2 + \frac{a}{P_c} V + \frac{ab}{P_c} = 0 \tag{8.43}$$

prin identificarea termenilor ecuației (8.40) și (8.41) rezultă

$$\begin{aligned} 3V_c &= b + \frac{RT_c}{P_c} \\ 3V_c^2 &= \frac{a}{P_c} \\ V_c^3 &= \frac{ab}{P_c}. \end{aligned} \tag{8.44}$$

Din sistemul de ecuații (8.44) rezultă coordonatele punctului critic funcție de valorile constantelor a, b și R ca fiind:

$$\begin{aligned} V_c &= 3b \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ T_c &= \frac{8\ a}{27\ b} \end{aligned} \tag{8.45}$$

Invers, se pot determina constantele a și b funcție de coordonatele punctului critic.

$$\begin{aligned} a &= 3p_cV_c^2 \\ b &= \frac{V_c}{3} \\ R &= \frac{8}{3}\frac{V_cP_c}{T_2} \end{aligned} \tag{8.46}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd aceste valori în ecuaţia van der Waals se obţine

$$\left(P_r + \frac{3\ V_c}{V^2}\right)\left(\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\frac{T}{T_c}\ . \qquad (8.47)$$

Introducînd în ecuaţia (8.47) mărimile reduse :

— presiune redusă $p_r = \frac{p}{p_c}$,

— volum redus $V_r = \frac{V}{V_c}$,

— temperatură redusă $T_r = \frac{T}{T_c}$.

Se obţine forma redusă a ecuaţiei van der Waals :

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r. \qquad (8.48)$$

În această ecuaţie în locul presiunii, volumului şi temperaturii apar aceste mărimi în forma redusă, care sînt funcţie de valorile punctului critic caracteristice fiecărui gaz, iar constantele a şi b sînt înlocuite cu valori numerice comune tuturor gazelor.

8.2.3.5. **Efectul Joule-Thompson.** Conform teoriei cinetice a gazelor, energia cinetică a moleculelor unui gaz este independentă de volum, fapt demonstrat experimental de experienţele lui I. L. Gay-Lussac şi J. P. Joule.

În cazul gazelor reale Joule *şi* Thompson *(1852) au arătat că la destinderea acestora la temperatură obişnuită printr-un orificiu îngust, de la presiune înaltă* (100—200 at), *la presiune joasă* (presiune atmosferică) *temperatura lor scade.*

Excepţie de la această regulă fac doar heliul şi hidrogenul, care se încălzesc prin destindere. Cînd destinderea are loc la temperatură înaltă toate gazele se încălzesc. La temperatură joasă heliul şi hidrogenul se comportă analog celorlalte gaze.

Temperatura la care variaţia temperaturii la destindere este egală cu zero se numeşte temperatură de inversie.

Efectul Joule-Thompson variază cu temperatura, variaţia de temperatură fiind cu atît mai mare cu cît gazul se află la temperaturi mai joase, apropiate de temperatura de lichefiere. Pe baza teoriei cinetice, efectul Joule-Thompson se poate explica în felul următor : la mărirea bruscă a volumului gazelor comprimate — ale căror molecule sînt legate între ele prin forţe van der Waals slabe, distanţa dintre molecule creşte, legăturile dintre ele dispărînd. Pentru ruperea legăturilor cauzate de forţele van der Waals se consumă energie, deci energia cinetică

Scanned with OKEN Scanner

a moleculelor gazului scade. Întrucît temperatura reprezintă o măsură a energiei cinetice apare ca normală scăderea temperaturii gazului.

Comportarea aparent diferită a heliului și hidrogenului se datorește faptului că la temperatura obișnuită se găsesc într-o stare îndepărtată de punctul critic, deci forțele de atracție dintre molecule sînt neglijabile. La destindere dispar unele forțe de respingere dintre moleculele gazului care sînt apropiate doar la presiuni mari ; prin urmare destinderea are drept consecință mărirea posibilității de mișcare, ceea ce este echivalent cu mărirea energiei cinetice a moleculelor, deci a temperaturii.

8.2.3.6. **Lichefierea gazelor.** Trecerea gazelor cu temperaturi critice mai înalte decît temperatura obișnuită în stare lichidă — lichefierea lor se poate face prin comprimare sau prin răcire. Prin evaporarea rapidă a bioxidului de sulf lichid se poate atinge temperatura de —65°C, iar prin evaporarea bioxidului de carbon sub presiune redusă, s-a atins —160°C, temperatură suficientă pentru lichefierea oxigenului comprimat.

Instalația necesară producerii temperaturilor scăzute se compune dintr-un compresor, un răcitor și un evaporator, legate etanș prin tuburi formînd un sistem în care este introdus gazul care poate fi lichefiat prin comprimare, la temperatura ambiantă. Lichidul obținut prin comprimare este răcit în răcitor apoi se evaporă în evaporator și reintră în circuit.

Pentru gazele cu temperaturi critice mai joase decît temperatura ambiantă trebuie combinate procedeele de răcire, comprimare și destindere ; în majoritatea cazurilor se utilizează procedeul Joule-Thompson.

Prin această metodă pot fi lichefiate toate gazele, cu excepția hidrogenului și heliului care prezintă, la temperatura ambiantă efecte Joule-Thompson de încălzire.

8.2.3.7. **Amestecuri de gaze. Legea lui Dalton.** Substanțele gazoase se comportă identic, indiferent de natura lor. În aceste condiții, un amestec de gaze se comportă analog, ascultînd de aceleași legi ca și cînd ar fi alcătuit dintr-o singură substanță. Moleculele fiecărui component fiind uniform distribuite în volumul total și fiecare moleculă contribuind independent la presiunea totală rezultată prin ciocnirile cu pereții vasului, fiecare component se comportă ca și cum ar fi singur în volumul total. Deci, se poate defini presiunea parțială a unui component dintr-un amestec gazos ca fiind presiunea dată de acest component dacă ar fi singur la presiunea totală a amestecului. Pornind de la această noțiune, Dalton (*1801*) *formulează legea* ce-i poartă numele : „*Suma presiunilor parțiale ale componenților unui amestec gazos este egală cu presiunea totală a amestecului*“.

Scanned with OKEN Scanner

Notînd p_1 — presiunea parțială a componentului *1*, p_2 — presiunea parțială a componentului *2*, ... p_n — presiunea parțială a componentului *n*, presiunea totală p a amestecului gazos este:

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_n = \sum_{i=1}^{n} p_i. \tag{8.49}$$

Presiunea parțială a fiecărui component dintr-un amestec gazos este proporțională cu fracțiunea de volum ocupată de acel component.

Se numește volum parțial al unui component din amestec — volumul pe care acesta l-ar ocupa dacă s-ar găsi la presiunea totală a amestecului.

Analog cu legea lui Dalton, A m a g a t (*1880—1898*) *enunță legea aditivității volumelor parțiale* care arată că *„suma volumelor parțiale ale componenților unui amestec gazos este egală cu volumul total al amestecului.*

V_1 fiind volumul parțial al componentului *1*,
V_2 — volumul parțial al componentului *2*,
V_n — volumul parțial al componentului *n*.
Volumul total V al amestecului este:

$$V = V_1 + V_2 + \ldots + V_n = \sum_{i=1}^{n} V_i. \tag{8.50}$$

Legile lui Dalton și Amagat sînt valabile pentru gazele perfecte numai cu condiția ca respectivii componenți ai amestecului să fie inerți unul față de altul din punct de vedere chimic.

Legea gazelor ideale pentru un amestec de gaze avînd presiunea totală p și volumul total V este:

$$pV = nRT. \tag{8.51}$$

Aplicînd legea gazelor perfecte unui component oarecare i al amestecului se poate scrie:

$$p_i V = n_i RT \tag{8.52}$$

sau

$$pV_i = n_i RT, \tag{8.53}$$

în care n_i reprezintă numărul de moli ai componentului i din amestec.

Împărțind ecuațiile (8.52) respectiv (8.53) la ecuația (8.51) se obține:

$$\frac{p_i}{p} \frac{n_i}{n} = N_i \tag{8.54}$$

și

$$\frac{V_i}{V} \frac{n_i}{n} = N_i \tag{8.55}$$

în care N_i reprezintă fracția molară a componentului i din amestec.

Din ecuațiile (8.54) și (8.55) se obține :

$$\frac{p_i}{p} \quad \frac{V_i}{V} \tag{8.56}$$

sau

$$p_i V = p V_i.$$

Ecuațiile (8.56) arată că atunci cînd componenții unui amestec urmează legea gazelor perfecte, raportul între presiunea parțială a unui component și presiunea totală este egal cu raportul dintre volumul parțial al aceluiași component și volumul total sau, produsul dintre presiunea parțială a unui component dintr-un amestec de gaze și volumul total al amestecului este egal cu produsul dintre presiunea totală a amestecului și volumul parțial al componentului respectiv.

Masa moleculară medie a unui amestec gazos M este egală cu suma produselor dintre masele moleculare M ale componenților respectivi și fracțiile molare N_i ale acestora :

$$M = M_1 N_1 + M_2 N_2 + \ldots + M_n N_n = \sum_{i=1}^{n} M_i N_i. \tag{8.57}$$

Considerînd aerul ca pe un amestec de 21 % oxigen și 79 % azot, masa moleculară medie este :

$$M = 32 \cdot 0{,}21 + 28 \cdot 0{,}79 = 28{,}84 \text{ g/mol}.$$

S-a arătat că la presiuni scăzute, gazele reale, deci și amestecurile lor, se comportă aproximativ la fel cu gazele perfecte, putînd să li se aplice legea gazelor perfecte și legea lui Dalton. Considerînd drept amestec un gaz saturat cu vapori de apă — caracterizat de presiunea p, temperatura T și volumul V, presiunea parțială a gazului uscat este diferența dintre presiunea totală a gazului p și presiunea parțială a vaporilor — p_s.

În condiții normale de temperatură T_0 și presiune P_0, volumul gazului uscat V_0 se poate deduce din legea gazelor perfecte :

$$\frac{(p - p_s)V}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0},$$

din care

$$V_0 = V \frac{p - p_s}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Legea lui Dalton se utilizează mult în problemele legate de aerul umed care apar într-o serie de procese tehnologice din industria chimică.

Starea higrometrică sau umezeala relativă a aerului umed este raportul dintre presiunea parțială a vaporilor de apă din aerul umed p_v și presiunea de saturație a vaporilor de apă — p_s

$$\varphi = \frac{p_v}{p_s} \cdot \tag{8.58}$$

Gradul de saturație a aerului ψ este raportul dintre conținutul de umezeală sau raportul de amestec — x și conținutul maxim de umezeală sau raportul maxim de amestec — x_s.

$$\psi = \frac{x}{x_s} \cdot \tag{8.59}$$

Prin *conținut de umezeală sau raport de amestec* se înțelege greutatea în kilograme a vaporilor de apă care însoțesc un kilogram de aer uscat în orice condiții de temperatură și presiune, altfel spus, raportul dintre masa vaporilor de apă și masa de aer uscat în care sînt amestecați vaporii.

Pentru un gaz umed aflat la presiunea p, în care vaporii de apă au presiunea parțială p_v, greutatea aerului uscat este $M_{aer}\frac{p - p_v}{p}$, iar greutatea vaporilor este $M_{apă}\frac{p_v}{p}$, deci:

$$x = \frac{M_{aer}}{M_{apă}} \frac{p_v}{p - p_v} = \frac{18}{29} \frac{p_v}{p - p_v}$$

sau

$$x = 0{,}622 \frac{p_v}{p - p_v} \cdot \tag{8.60}$$

Conținutul maxim de umezeală (raportul maxim de amestec) reprezintă greutatea în kilograme a vaporilor de apă care însoțește un kilogram de aer uscat cînd s-a atins echilibrul între apa lichidă și vaporii de apă, deci cînd presiunea vaporilor este maximă — de saturație — p_s. Deci:

$$x = 0{,}622 \frac{p_s}{p - p_s} \cdot \tag{8.61}$$

Raportul dintre umezeala relativă și gradul de saturație al aerului este:

$$\frac{\psi}{\varphi} = \frac{x/x_s}{p_v/p_s} = \frac{p - p_s}{p - p_v}. \tag{8.62}$$

La temperaturi scăzute, cînd presiunile p_v și p_s ale vaporilor de apă pot fi neglijate, comparativ cu presiunea totală a aerului umed, starea higrometrică și umiditatea relativă au aceeași valoare. Aplicînd legea gazelor perfecte rezultă că volumul ocupat de 1 kilogram aer uscat este:

$$V_{aer} = \frac{1}{29} \cdot \frac{RT}{p}, \tag{8.63}$$

iar volumul ocupat de x kilograme vapori de apă este:

$$V_{apă} = \frac{x}{18} \cdot \frac{RT}{p} \tag{8.64}$$

Volumul specific al aerului umed — v este:

$$v = \frac{V}{1 + x} [\text{m}^3/\text{kg}] \tag{8.65}$$

iar densitatea are valoarea:

$$d = \frac{1 + x}{V} [\text{kg}/\text{m}^3] \tag{8.66}$$

în care V înlocuiește valoarea volumului total a $1 + x$ kilograme de aer umed.

În mod analog se rezolvă și problemele de amestec ale altor gaze cu vaporii unor lichide oarecare.

Raportul de amestec — x, respectiv raportul maxim de amestec — x_s al unui gaz cu vaporii unui lichid oarecare este:

$$x = \frac{M_v}{M_g} \cdot \frac{p_v}{p - p_v}; \tag{8.67}$$

$$x_s = \frac{M_v}{M_g} \cdot \frac{p_s}{p - p_s}, \tag{8.68}$$

în care M_v și M_g reprezintă masele moleculare ale lichidului vaporizat respectiv gazului, p — presiunea totală a amestecului iar p_v și p_s — presiunea vaporilor, respectiv presiunea de saturație.

Volumul ocupat de $1 + v$ kilograme de amestec este:

$$V = \frac{R}{M_i} \left(\frac{M_v}{M_g} + x \right) \frac{T}{p}. \tag{8.69}$$

Scanned with OKEN Scanner

8.3. STAREA LICHIDĂ

8.3.1. Caracteristici generale. Viscozitatea

Lichidele sînt substanțe fluide care au volum determinat, dar au formă proprie, luînd forma vasului în care se găsesc. Aceste caracteristici se datoresc existenței unei pseudoaranjări ale moleculelor lichidelor confirmată prin difracția radiațiilor X.

H. Eyring (1937) consideră că lichidele sînt constituite din molecule cristaline mari în rețeaua cărora există goluri, permițînd în felul acesta o continuă mișcare și transformare a moleculelor. Energia potențială a particulelor fiind mai mică decît energia cinetică a agitației termice, lichidele nu pot avea formă proprie.

Pe porțiuni mici, suprafața liberă a lichidelor în repaus este orizontală și poate fi considerată plană. *Prin alunecarea moleculelor unele peste altele*, menținîndu-se însă distanța medie dintre ele, *se generează fenomenul de curgere.* În timpul curgerii apar forțe de frecare interioară care determină proprietatea de *viscozitate a lichidelor.*

Se numește viscozitate proprietatea fluidelor datorită căreia iau naștere în interiorul lor forțe tangențiale la orice element de suprafață, care separă două porțiuni de lichid, atunci cînd straturile sale, vecine cu elementul de suprafață, au o mișcare relativă de alunecare unul față de celălalt. Prin urmare, viscozitatea se datorește forțelor de frecare interne ce apar în lichide în timpul curgerii.

Pentru a caracteriza această proprietate se introduce *coeficientul de viscozitate dinamică.* Acesta reprezintă forța de frecare care se exercită între două straturi paralele de lichid în deplasare relativă pe unitatea de suprafață, cînd gradientul de viteză este egal cu unitatea.

Viscozitatea η este rezistența pe care o opune un strat considerat în repaus la deplasarea altui strat al lichidului.

Viscozitatea este proprietatea inversă a fluidității:

$$\eta = \frac{1}{\varphi}.$$

În fig. 8.7, stratul A de lichid este considerat în repaus iar stratul B, mobil, se deplasează cu viteza v.

Notînd cu S suprafața de contact între cele două straturi și cu l distanța între ele, forța de frecare între aceste două straturi va fi:

$$F = \eta S \frac{v}{l}. \qquad (8.70)$$

Scanned with OKEN Scanner

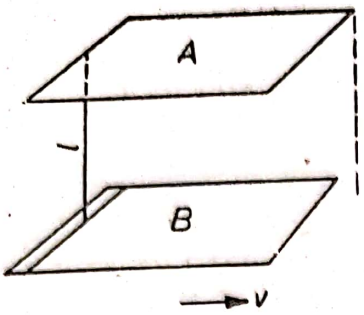


Fig. 8.7. Viscozitatea lichidelor.

Cînd $S = 1$ cm², $v = 1$ cm/s, $l = 1$ cm, $F = \eta$ şi se numeşte *viscozitate absolută* sau *dinamică*.

η — se numeşte coeficient de viscozitate sau de frecare internă.

Raportul dintre viscozitatea dinamică şi densitatea lichidului ρ

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

şi reprezintă *viscozitatea cinematică* ν.

ν se măsoară în stokes.

Un stokes (st) este viscozitatea unui fluid a cărui viscozitate dinamică este un poise şi a cărui $\rho = 1$ g/cm³.

Dimensiunile viscozităţii dinamice sînt:

$$[\eta] = \left[\frac{\sigma l}{v}\right] = \frac{\text{[tensiune] [lungime]}}{\text{[viteză]}} = \frac{\frac{F}{L^2} L}{\frac{L}{T}} = \frac{M}{LT}$$

$$[\eta] = ML^{-1}T^{-1} \qquad (8.71)$$

În sistemul C.G.S. viscozitatea se exprimă în g/cm·s — unitate ce a primit numele de poise (P), cu submultiplii: centipoise (cP), milipoise (mP) şi micropoise (μP).

$$1 \text{ g/cm·s} = 1 \text{ P} = 10^2 \text{ cP} = 10^3 \text{ mP} = 10^6 \ \mu\text{P}. \qquad (8.72)$$

În sistemul internaţional S.I. unitatea de măsură a viscozităţii este kg/m·s sau N/s·m², egal cu 1 decapoise (daP)

$$1 \text{ kg/m·s} = 1 \text{ N/s·m}^2 = 1 \text{ daP} = 10^2 \text{ P}. \qquad (8.73)$$

Prin fluiditatea φ unui lichid este definită mărimea inversă viscozităţii:

$$\varphi = \frac{1}{\eta}. \qquad (8.74)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dimensiunile și unitățile de măsură sînt cele inverse viscozității dinamice în sistemul C.G.S. utilizîndu-se Rhe $= \frac{1}{\text{Poise}}$.

Viscozitatea (dinamică) relativă η_r este raportul dintre viscozitatea η fluidului studiat și viscozitatea η_0 a unui fluid de referință deci este o mărime adimensională:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}. \tag{8.75}$$

Viscozitatea cinetică ν a unui fluid este raportul dintre viscozitatea dinamică η și densitatea ρ a fluidului:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \tag{8.76}$$

avînd deci ca formulă dimensională:

$$[\nu] = \left[\frac{\eta}{\rho}\right] = L^2T^{-1}. \tag{8.77}$$

În sistemul C.G.S., unitatea de măsură a viscozității cinematice a fost denumită stockes:

$$1\ \text{St} = 1\ \text{cm}^2/\text{s}$$

avînd ca submultiplu centistockesul — cSt și milistockesul — mSt.

În sistemul internațional S.I. se utilizează decakilostockesul dakSt:

$$1\ \text{dakSt} = 1\ \text{m}/\text{s}^2.$$

Variația viscozității dinamice a lichidelor cu presiunea p este dată de ecuația:

$$\eta = \eta_0 e^{bp}. \tag{8.78}$$

în care η_0 reprezintă viscozitatea lichidului la o presiune destul de mică pentru a o considera că nu mai scade cînd presiunea se micșorează (de obicei la presiunea atmosferică), iar b este o constantă.

Prin urmare, coeficientul de creștere a viscozității cu presiunea $\frac{d\eta}{dp} = b\eta_0 e^{bp} = b\eta$ este cu atît mai mare cu cît viscozitatea este mai mare.

Excepție de la această regulă face apa, care pentru presiunea de 100 atm înregistrează la 0°C o scădere a viscozității cu 10% față de cea normală, iar la 75°C o creștere a ei cu 10%.

Viscozitatea lichidelor la diferite temperaturi se determină cu ajutorul unor monograme construite în acest sens.

Scanned with OKEN Scanner

8.3.2. Forțe de coeziune în interiorul lichidului. Strat superficial

În capitolul anterior s-a arătat că razele moleculelor sînt de ordinul 10^{-8} cm, iar razele sferelor de acțiune moleculară au valori de aproximativ 10^{-6} cm. În cazul lichidelor, distanțele intermoleculare sînt mai mici de 10^{-6} cm, din care cauză între moleculele lichidelor se exercită forțe de atracție moleculară, numite forțe de coeziune. În sfera de acțiune moleculară se găsesc 10^5—10^6 molecule distribuite uniform statistic în jurul moleculei centrale. O moleculă aflată în interiorul unui lichid este uniform atrasă de toate moleculele aflate în sfera ei de acțiune, deci rezultanta acestor forțe este nulă. Prin urmare, *moleculele din interiorul lichidului* sînt supuse doar agitației termice, *găsindu-se într-un echilibru cvasistaționar*.

Moleculele care se găsesc la distanțe mai mici decît raza de acțiune moleculară de suprafața lichidului nu se mai află în acest echilibru cvasistaționar, întrucît în zona exterioară lichidului numărul moleculelor fiind mult mai mic decît în lichid, forțele de atracție exercitate de acestea vor fi mai mici și forța rezultantă ce va acționa asupra moleculei va fi îndreptată spre interiorul lichidului.

Valoarea acestei rezultante este cu atît mai mare cu cît molecula se găsește mai aproape de suprafața lichidului și are valoarea maximă pentru moleculele situate la suprafața lui, deci care au una din emisferele zonei de acțiune moleculară în exteriorul lichidului și cealaltă emisferă în interiorul acestuia.

În consecință, toate moleculele situate la suprafață într-un strat cu o grosime egală cu raza sferei de acțiune moleculară (numit strat superficial) sînt supuse unor forțe de atracție îndreptate spre interiorul lichidului, care creează o presiune internă asupra acestuia, de ordinul miilor sau chiar zecilor de mii de atmosfere.

Lichidele fiind puternic comprimate datorită presiunii exercitate de stratul superficial sînt practic incompresibile.

Pentru a realiza o comprimare observabilă, lichidele trebuie supuse unor presiuni comparabile cu presiunea internă produsă de stratul superficial ; chiar și în acest caz, comprimarea lichidelor este practic imposibilă din cauza forțelor de respingere dintre molecule, care cresc foarte mult atunci cînd moleculele se apropie unele de altele peste o anumită limită.

Între moleculele stratului superficial se exercită forțe de atracție reciprocă tangențiale la suprafață, numite *forțe superficiale*.

Stratul superficial are o energie potențială direct proporțională cu suprafața sa. Ca orice sistem potențial, stratul superficial tinde să crească la energia potențială minimă, deci ia forma care-i oferă cea mai mică

Scanned with OKEN Scanner

suprafață posibilă, din care cauză se comportă analog unei membrane elastice întinse.

Forma sferică, ce conferă suprafața minimă unui volum dat pe care o iau picăturile unui lichid se datorește tocmai acestor tensiuni superficiale.

Datorită energiei potențiale a stratului superficial moleculele din interiorul lichidului nu pot ieși decît prin efectuarea unui lucru mecanic.

8.3.3. Tensiune superficială

Se numește tensiune superficială σ *raportul dintre intensitatea forței superficiale* F *și lungimea pe care acționează* l

$$\sigma = \frac{F}{l}. \tag{8.80}$$

Pentru $l = 1$, $F = \sigma$, adică tensiunea superficială este numeric egală cu forța superficială care acționează pe unitatea de lungime.

În expresia lucrului mecanic produs de forțele superficiale pentru micșorarea suprafeței stratului superficial :

$$\Delta L = |\vec{F}|\Delta x, \tag{8.81}$$

introducînd valoarea forței superficiale din relația (8.80)

$$F = \sigma l$$

rezultă :

$$\Delta L = \sigma l \Delta x. \tag{8.82}$$

Deoarece $l\ \Delta x$ reprezintă variația suprafeței stratului superficial, relația devine :

$$\Delta L = \sigma \Delta S, \tag{8.83}$$

din care :

$$\sigma = \frac{\Delta L}{\Delta S}. \tag{8.84}$$

Prin urmare, tensiunea superficială este numeric egală cu lucrul efectuat de forțele superficiale pentru a micșora suprafața stratului superficial cu o unitate.

Din relația (8.84) rezultă că tensiunea superficială are ca unitate de măsură :

$$[\sigma] = \frac{\mathrm{L}}{\mathrm{m}^2} = \frac{\mathrm{N \cdot m}}{\mathrm{m}^2} = \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

deci poate fi exprimată și în unități de lucru mecanic pe unități de suprafață și în unități de forță pe unități de lungime.

Tensiunea superficială reprezintă o caracteristică a lichidului a cărui valoare scade cu creșterea temperaturii.

8.3.4. Fenomene de contact între lichide și solide

La suprafața de contact între un solid și un lichid apar forțe de atracție perpendiculare pe suprafața de separație cunoscute sub numele de forțe de adeziune.

Existența forțelor de adeziune generează fenomenele de *udabilitate și capilaritate* ce apar la suprafața de contact lichid-solid.

Se numește udabilitate — proprietatea unui lichid de a uda sau nu anumite solide. Udabilitatea este funcție de mărimea forțelor de adeziune și de coeziune ale lichidului respectiv. Prin urmare există unele lichide care udă suprafața solidului cu care vin în contact și altele care nu o udă. Pe de altă parte, același lichid are comportări diferite față de diferitele solide cu care vine în contact.

Lichide care udă peretele vasului. Considerînd o moleculă M dintr-un lichid aflată la suprafața acestuia în imediata vecinătate a peretelui vasului, asupra ei vor acționa două forțe (forța de adeziune F_a perpendiculară pe peretele vasului și forța de coeziune F_c — îndreptată spre interiorul lichidului sub un unghi de 45°), care se compun dînd o forță rezultantă R; suprafața liberă a lichidului este perpendiculară pe direcția acestei forțe.

În cazul în care forța de adeziune este mai mare decît forța de coeziune $F_a > F_c$ (fig. 8.8, *a*) rezultanta va fi îndreptată spre exteriorul vasului, deci suprafața de contact lichid-solid avînd un *menisc concav*; în acest caz lichidul udă vasul.

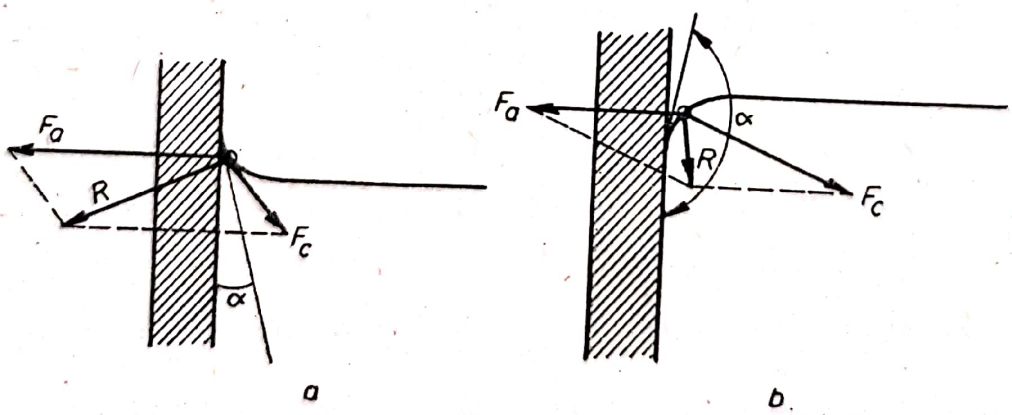


Fig. 8.8. Formarea meniscului suprafeței unui lichid:
***a* — menisc concav; *b* — menisc convex.**

Scanned with OKEN Scanner

Dacă forța de adeziune este mai mică decît forța de coeziune $F_a < F_c$ (fig. 8.8, *b*) rezultanta lor va fi îndreptată spre interiorul lichidului și prin urmare suprafața de separare a lichidului de vas va avea forma unui *menisc convex* ; acesta este cazul lichidelor care nu udă vasul.

Dacă se duce tangenta la menisc în punctul de contact, acesta formează cu peretele vasului un unghi α, numit unghi de racordare. În cazul lichidelor care udă pereții vasului unghiul de racordare ia valori $\alpha < 90°$, în timp ce pentru lichidele care nu udă pereții vasului $\alpha > 90°$.

Studiind suprafața liberă a unor lichide aflate în vase de secțiune redusă — în tuburi, se constată că meniscurile concave (fig. 8.9, *a*) sau convexe (fig. 8.9, *b*) apar mult mai bine conturate. Aceasta se datorește faptului că în tuburi, forțele de tensiune superficială se compun și dau naștere unei rezultante R_s îndreptate spre concavitatea meniscului. Stratul superficial curb generează o presiune internă suplimentară :

$$p_s = \frac{R_s}{S}. \tag{8.85}$$

Pentru lichidele care udă pereții vasului mărimea rezultantei R_s crește cu scăderea unghiului de racordare, fiind maximă pentru un unghi de racordare $\alpha = 0$, iar pentru lichidele care nu udă pereții vasului, rezultanta R_s crește cu creșterea unghiului de racordare, avînd valoarea maximă pentru $\alpha = 180°$.

Tuburile ale căror diametre sînt sub un milimetru se numesc tuburi capilare. Datorită secțiunii lor deosebit de mici, prin umplerea cu lichide apar forțe de adeziune foarte puternice, generîndu-se astfel o serie de fenomene specifice acestor tuburi.

Dacă se toarnă în tuburi capilare comunicante un lichid care udă pereții tubului (apa) se constată că lichidul urcă la o înălțime cu atît mai

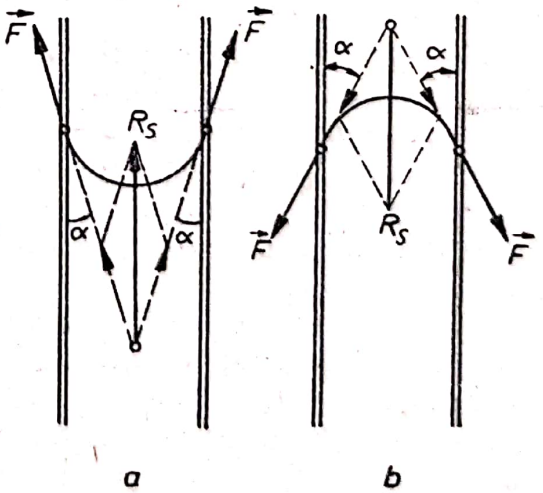


Fig. 8.9. Compunerea forțelor de tensiune superficiale în cazul :
a — lichide care udă pereții vasului ;
b — lichide care nu udă pereții vasului.

Scanned with OKEN Scanner

mare, cu cît tubul este mai subțire ; repetînd experiența cu un lichid ce nu udă pereții tubului (mercur) se constată fenomenul invers.

Considerînd un tub capilar de rază r introdus într-un lichid de densitate d, acesta va urca pînă la o înălțime h în tubul capilar. Forțele de tensiune superficială ce acționează pe conturul circular al menis-cului :

$$F = \sigma l = 2\pi r\sigma, \tag{8.86}$$

vor fi echilibrate de greutatea lichidului

$$G = mg = Vdg = \pi r^2 \cdot hdg \tag{8.87}$$

Prin urmare :

$$2\pi r\sigma = \pi r^2 hdg \tag{8.88}$$

din care rezultă valoarea înălțimii h pînă la care se ridică lichidul în capilar ca fiind :

$$h = \frac{2\sigma}{rdg} \tag{8.89}$$

Relația (8.89) reprezintă legea lui J u r i n (1718) prin care se arată că *înălțimea la care se urcă sau coboară un lichid într-un tub capilar variază invers proporțional cu diametrul tubului.*

8.3.5. Vaporizare. Condensare

Se numește vaporizare fenomenul de trecere a unui lichid în stare gazoasă. Procesul invers, de trecere a vaporilor unei substanțe în stare lichidă, se numește condensare.

S-a arătat că între moleculele unui lichid se exercită forțe de coeziune. Spre deosebire de moleculele din interiorul lichidului pentru care rezultanta forțelor de coeziune este nulă, în cazul moleculelor de la suprafață această rezultantă este îndreptată spre interiorul lichidului. Pentru ca o moleculă de la suprafață să poată părăsi lichidul este necesar să efectueze un lucru mecanic, care să anihileze acțiunea forțelor de coeziune, deci este necesar să aibă un surplus de energie potențială, pe care îl primește de la moleculele stratului adiacent, care au o energie cinetică mai mare. Moleculele care au părăsit lichidul se pot ciocni cu molecule străine aflate la suprafața lichidului, prin ciocnire pierzînd din energie și deci introducîndu-se în lichid ; în felul acesta se generează fenomenul de condensare.

Scanned with OKEN Scanner

Prin cedarea de energie moleculele se vaporizează, energia medie a moleculelor lichidului scade. Întrucît s-a arătat că temperatura unui corp reprezintă o măsură a energiei moleculelor sale, pentru menţinerea procesului de vaporizare este necesară încălzirea lichidului. Cantitatea de căldură echivalentă cu energia, necesară moleculelor unui lichid pentru a trece în stare gazoasă, se numeşte *căldură latentă de vaporizare.* În procesul de condensare moleculele cedează lichidului o cantitate de căldură egală cu căldura latentă de vaporizare. Prin urmare, în procesul de vaporizare se absoarbe căldură, procesul fiind favorizat de valori ridicate ale temperaturii, iar în procesul de condensare se cedează căldură, existînd condiţii favorabile de desfăşurare prin crearea unor temperaturi coborîte.

Vaporizarea unui lichid poate decurge într-un spaţiu limitat sau nelimitat.

8.3.6. Vaporizare în spaţiu limitat

Vaporizarea în spaţiu limitat poate decurge în vid sau în atmosferă gazoasă. În vid, vaporizarea unui lichid se petrece instantaneu, procesul fiind însă limitat de atingerea unei presiuni maxime a vaporilor, în condiţiile experienţei, p_m. Vaporii, a căror presiune este p_m, se numesc *vapori saturanţi*, iar spaţiul ocupat de ei poartă numele de *spaţiu saturat cu vapori*. În acest caz lichidul este numai parţial vaporizat, obţinîndu-se un sistem în care vaporii saturanţi, avînd presiunea maximă în condiţiile experienţei, sînt în contact cu lichidul.

În cazul în care are loc vaporizarea completă a lichidului, înainte de a se atinge valoarea presiunii maxime a vaporilor, în condiţiile experienţei, *vaporii* obţinuţi sînt *nesaturanţi*.

Presiunea vaporilor saturanţi nu depinde de masa lichidului şi a vaporilor în contact. S-a arătat că presiunea maximă a vaporilor saturanţi are o valoare determinată în condiţiile experienţei, deci pentru o substanţă dată, lucrîndu-se la o anumită temperatură. Presiunea vaporilor saturanţi este însă funcţie de natura lichidului supus vaporizării şi de temperatura acestuia. Pentru un lichid dat, care se vaporizează într-un spaţiu delimitat, presiunea vaporilor saturanţi este o funcţie crescătoare de temperatură.

Reprezentînd variaţia presiunii vaporilor saturanţi, funcţie de volumul pe care-l au la dispoziţie în condiţii izoterme, se obţine o porţiune orizontală — AB, care confirmă cele arătate mai înainte, în sensul că pentru un lichid dat, presiunea vaporilor saturanţi este constantă la temperatură constantă, pentru ca apoi, la o anumită valoare a volumului corespunzătoare momentului în care tot lichidul s-a vaporizat — va-

Scanned with OKEN Scanner

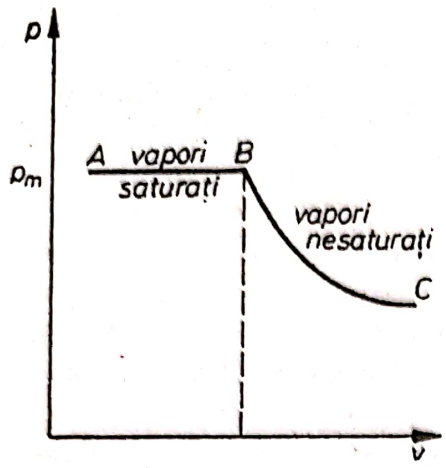


Fig. 8.10. Dependența presiunii vaporilor saturanți ai unui lichid de volum în condiții izoterme.

porii devin nesaturanți, respectînd aproximativ legea Boyle-Mariotte a gazelor perfecte, deci izoterma avînd forma unui arc de hiperbolă *BC* (fig. 8.10).

J. Watt enunță așa-numitul principiu al peretelui rece, conform căruia un lichid introdus într-un vas închis la temperatură neuniformă nu poate fi în echilibru cu vaporii săi decît dacă presiunea acestora este egală cu presiunea vaporilor saturanți, corespunzătoare temperaturii celei mai joase a vasului.

În cazul realizării evaporării unui lichid într-un spațiu limitat, în atmosferă gazoasă, fenomenul nu mai decurge instantaneu, așa cum se petrece în vid, ci în timp, lent. Valoarea presiunii maxime a vaporilor într-o atmosferă gazoasă este aceeași ca și în cazul vaporizării în vid, deci este independentă de presiunea gazului din spațiul respectiv.

8.3.7. Vaporizare în volum nelimitat

Se numește evaporare procesul de transformare a unui lichid în stare gazoasă, decurgînd numai la suprafața liberă a lichidului.

Pentru a se putea produce vaporizarea este necesar ca presiunea p a vaporilor în atmosfera de deasupra lichidului să fie mai mică decît presiunea maximă a vaporilor la temperatura lichidului p_{m1t}, deci vaporii să nu fie saturanți, iar aceasta din urmă trebuie să fie mai mică decît presiunea totală a atmosferei de deasupra lichidului P. Deci trebuie să existe relația:

$$p < p_{m1t} < P. \tag{8.90}$$

În cazul în care nu este satisfăcută cea de-a doua inegalitate vaporizarea are loc în toată masa lichidului.

Scanned with OKEN Scanner

Din relația (8.90) rezultă că vaporizarea într-o atmosferă gazoasă reprezintă o evaporare, în timp ce vaporizarea în vid nu se poate include în acest tip de fenomene.

Viteza de evaporare a unui lichid se determină prin măsurarea masei de lichid evaporat în unitatea de timp, în condițiile experienței. Deci :

$$V_{ev} = \frac{m}{t} \cdot \tag{8.91}$$

Dalton a arătat că viteza de evaporare este direct proporțională cu aria suprafeței libere a lichidului A și cu diferența dintre presiunea maximă a vaporilor la temperatura lichidului și presiunea vaporilor de la suprafața lui în momentul respectiv ($p_{m,t} - p$) și invers proporțională cu presiunea atmosferei P de deasupra lichidului. Această dependență este exprimată de *ecuația lui Dalton* :

$$V_{ev} = k \frac{A(p_{m,t} - p)}{P} \tag{8.92}$$

în care k reprezintă o constantă care depinde de unitățile alese și de viteza aerului în contact cu lichidul.

Procesul de trecere a unui lichid în stare de vapori, care se desfășoară în toată masa lichidului, este numit fierbere.

Un lichid intră în fierbere atunci cînd presiunea maximă a vaporilor săi este egală cu presiunea de deasupra lichidului.

În condiții izobare de fierbere, valoarea temperaturii vaporilor din vecinătatea lichidului se menține constantă pe toată durata desfășurării procesului, această valoare purtînd numele de punct de fierbere al lichidului. Dacă fierberea are loc *la presiune normală, temperatura de fierbere corespunzătoare se numește punct normal de fierbere.*

Punctul normal de fierbere reprezintă o caracteristică a lichidului respectiv, nedepinzînd nici de rapiditatea fierberii, nici de masa lichidului.

Punctul de fierbere al unui lichid scade sub punctul normal de fierbere în condițiile desfășurării procesului la presiune redusă și crește în cazul fierberii la presiune ridicată.

Fierberea lichidelor la presiuni reduse se utilizează în industrie pentru distilarea unor lichide care s-ar descompune dacă ar fi încălzite la temperatura normală de fierbere, iar la presiuni ridicate aceasta se realizează în autoclave, vase sub presiune închise, astfel încît temperatura să fie uniformă și lichidul să nu intre în fierbere. Pe acest din urmă principiu sînt construite cazanele de la mașinile cu aburi, în care presiunea maximă a vaporilor atinge valori de peste 20 atm, energia lor putîndu-se transforma în lucru mecanic.

Scanned with OKEN Scanner

Pornind de la constatarea că punctele de fierbere reprezintă constante caracteristice ale lichidelor, se poate face separarea componentelor unui amestec lichid sau purificarea lichidului de impurităţile pe care îl conţin, efectuîndu-se o vaporizare parţială urmată de o condensare a vaporilor, proces care se numeşte distilare. Dacă într-un vas se găsesc mai multe lichide, va distila mai întîi acela care are punctul de fierbere cel mai coborît; temperatura rămîne constantă pînă ce distilă tot lichidul, apoi urcă, ajunge la temperatura de fierbere a celui de-al doilea component etc. În felul acesta se efectuează o distilare fracţionată, proces utilizat mult în industria chimică.

8.4. STAREA SOLIDĂ

8.4.1. Caracteristici generale

Substanţele aflate în stare solidă au forma şi volumul propriu datorită existenţei unor forţe de interacţiune puternice între molecule; majoritatea corpurilor solide sînt cristalizate fie sub formă de cristale propriu-zise avînd forme geometrice vizibil macroscopic sau microscopic, fie ca agregate policristaline — caz în care cristalele nu sînt direct perceptibile, dar pot fi puse în evidenţă folosind difracţia radiaţiilor X sau difracţia de electroni.

Prin stare cristalină se înţelege acea stare de ordonare aproape perfectă a unităţilor de structură (atomi, ioni sau molecule) care sînt amplasate în nodurile unei reţele spaţiale constituind cristalul. Între particule se exercită forţe de atracţie şi de respingere care pentru distanţa de echilibru au valori absolute egale. Datorită acestor forţe se manifestă rezistenţa cristalului la alungire şi compresiune. Din cauza agitaţiei termice, fiecare particulă poate oscila în jurul poziţiei de echilibru; prin creşterea temperaturii, agitaţia termică se intensifică, amplitudinea oscilaţiilor creşte, pentru ca la o anumită valoare a temperaturii caracteristică fiecărei substanţe numită punct de topire, cristalul să treacă brusc în stare lichidă deci, unităţile structurale ale acestuia să părăsească poziţiile de echilibru.

Există substanţe solide — cum sînt sticla, smoala, răşinile în care particulele componente se găsesc într-o stare dezordonată. *Starea unei substanţe condensate, izotropă din punct de vedere fizic datorită unei organizări a particulelor componente la distanţe de ordinul multiplilor mici ai distanţelor intermoleculare se numeşte stare amorfă.*

Scanned with OKEN Scanner

Substanțele amorfe pot fi asimilate cu lichide foarte vîscoase, ale căror particule nu dispun de libertatea de mișcare necesară curgerii, fiind înghețate în poziții întîmplătoare datorită acțiunii forțelor de atracție puternice — lichide subrăcite.

Substanțele amorfe nu au puncte de topire fixe, trecerea solid-lichid făcîndu-se prin intermediul unei stări plastice de înmuiere a solidului pe un domeniu larg de temperatură.

Substanțele amorfe subrăcite pot fi topite și subrăcite de mai multe ori fără a trece în stare cristalină, cristalizarea lor fiind realizabilă prin însămînțare.

8.4.2. Cristalizarea

Cristalele se formează fie din lichide (topituri) prin răcire, din soluții saturate prin răcire, prin evaporarea dizolvantului, din vapori prin răcire sau depunere pe suprafețe reci etc. ; acest proces de formare a cristalelor se numește cristalizare.

Cristalizarea începe în anumite puncte ale lichidului, numite germeni, centre sau nuclee de cristalizare. Formarea germenilor de cristalizare depinde de viteza de răcire, de agitarea soluției, de gradul de subrăcire, de temperatură, de existența impurităților și de proprietățile substanței.

Acțiunea cîmpurilor electrice și magnetice și a unor radiații influențează procesul de generare a germenilor de cristalizare. Se obțin cristale mari atunci cînd există condiții favorabile unui proces de cristalizare lentă, în care prin răcire înceată și în absența unor curenți în lichid se produce un număr mic de germeni de cristalizare. Viteza de creștere a diferitelor fețe ale cristalelor este variabilă în funcție de direcția lor, deci determină forma cristalului.

Viteza de cristalizare la echilibru este inversul vitezei de dizolvare, deci este :

$$\frac{dc}{d\tau} K S(c_s - c) \qquad (8.93)$$

unde K este o constantă, S — suprafața cristalului, c_s — concentrația soluției saturate, iar c — concentrația soluției.

8.4.2.1. **Cristalografia.** Simetria externă a unui cristal este determinată de forma poliedrică, mărginită prin fețe plane, care se întretaie în muchii, ce se întîlnesc în colțuri. Forma cristalelor aceleiași substanțe poate varia în funcție de condițiile care au generat procesul de cristalizare, dar unghiurile diedre ale fețelor rămân constante. Legea constanței

Scanned with OKEN Scanner

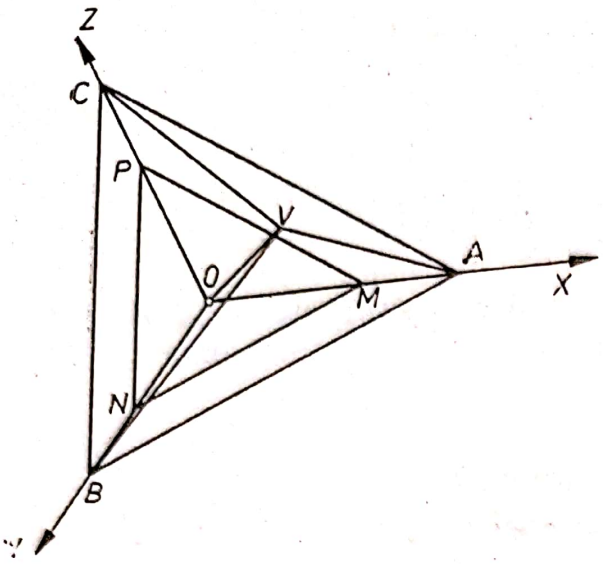


Fig. 8.11. Demonstrarea legii raționalizării cristalelor.

unghiurilor observată de N. Steno (1669) și enunțată de J. B. L. Romé de l'Isle (1793) arată că: înfățișarea și dimensiunile fețelor pot varia, înclinarea lor este constantă pentru fiecare tip de cristal.

Relația dintre numărul fețelor F, vîrfurilor V și muchiilor M unui cristal este:

$$F + V = M + 2.$$

Considerînd un sistem de coordonate avînd drept origine O un vîrf al unui cristal și drept axe OX, OY, OZ muchiile concurente în vîrful O prelungite, între care există unghiurile α, β, γ cea de-a patra față a sa ABC este caracterizată de distanțele $OA = a$, $OB = b$ și $OC = c$ — numite parametrii acelei fețe. Parametrii unei fețe oarecare, ce taie axele de coordonate în punctele M, N, P multiplicați cu anumite valori m, n, p, devin egali cu parametrii feței ABC $mOM = a$, $nON = b$, $pOP = c$ (fig. 8.11), pe care considerînd-o fața fundamentală, deci avînd parametrii egali cu unitatea de măsură, se obține:

$$m = \frac{1}{OM} \qquad n = \frac{1}{ON} \qquad p = \frac{1}{OP}. \tag{8.94}$$

Raportînd parametrii feței MNP la cei ai feței ABC se obține:

$$\begin{aligned} \frac{ON}{OM} &= \frac{m}{n} & \frac{OB}{OA} \\ \frac{OP}{ON} &= \frac{n}{p} & \frac{OC}{OB} \\ \frac{OM}{OP} &= \frac{m}{p} & \frac{OA}{OC} \end{aligned} \tag{8.95}$$

Scanned with OKEN Scanner

Legea raționalității arată că raporturile $\frac{m}{n}$, $\frac{n}{p}$, $\frac{m}{p}$ sînt numere raționale simple, iar m, n, p sînt numere întregi și mici (maximum 6.)

Poziția fețelor cristalului se mai definește prin cosinusurile directoare, adică cosinusurile unghiurilor pe care le face normala la față cu sistemul de axe de coordonate.

Deoarece :

$$OV = AO \cos VOX = a \cos VOX = b \cos VOY = c \cos VOZ \tag{8.96}$$

raporturile între parametrii feței ABC sînt egale cu inversul raporturilor cosinusurilor

$$a : b : c = \frac{1}{\cos VOX} = \frac{1}{\cos VOY} = \frac{1}{\cos VOZ} . \tag{8.97}$$

Poziția unei fețe MNP a unui cristal poate fi caracterizată prin ecuația feței :

$$x \frac{m}{a} + y \frac{n}{b} + Z \frac{p}{c} = 0. \tag{8.98}$$

Totalitatea unghiurilor și parametrilor feței se numesc constante cristalografice.

Repetarea regulată în spațiu a elementelor formei poliedrice ale unui cristal se numește simetria cristalului. Simetria cristalului se pune în evidență prin operații de simetrie, constînd în mișcarea cristalului în spațiu astfel, încît în locul unei fețe să apară o altă față echivalentă cu ea, deci avînd o poziție similară cu prima, în raport cu sistemul de coordonate al cristalului.

O axă de simetrie de ordinul n a unui cristal este acea direcție în cristal în jurul căreia rotind cristalul cu 360°, se obține de n ori o poziție identică cu cea inițială.

Cristalele posedă axe de simetrie binare, ternare, cuaternare și senare.

Axa de simetrie de ordinul cel mai mare a unui cristal se numește axă de simetrie principală. Planul de simetrie al unui cristal este acel plan care împarte cristalul în două părți a căror imagine privită în oglindă coincide cu imaginea celeilalte. Centrul de simetrie este un punct din interiorul cristalului, față de care toate fețele, muchiile și colțurile sînt simetrice.

Prin combinarea elementelor de simetrie după reguli cristalografice se obțin 32 de clase de simetrie, încadrate în șapte sisteme cristalografice.

Scanned with OKEN Scanner

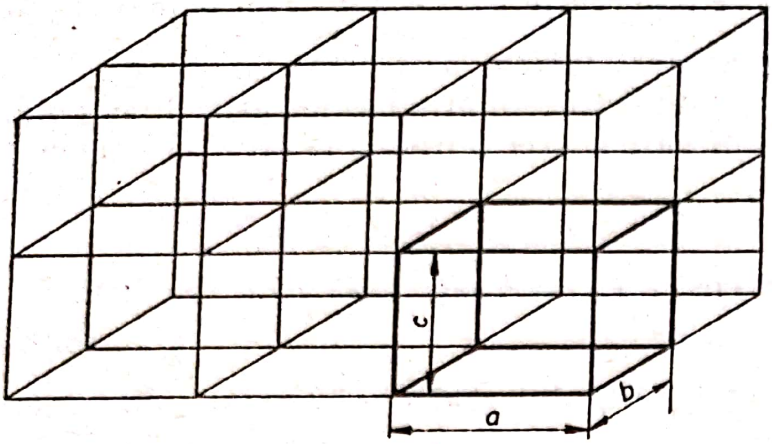


Fig. 8.12. Reţeaua spaţială a unui cristal format din celule elementare.

Caracteristicile sistemelor cristalografice sînt prezentate în fig. 8.12.

Corpurile amorfe şi cele cristalizate în sistemul cubic au *proprietăţi identice în toate direcţiile*, de exemplu : viteza luminii nu depinde de direcţie, sînt monorefrigente ; aceste corpuri se numesc *izotrope*. Cristalele aparţinînd celorlalte sisteme cristalografice sînt *anizotrope, proprietăţile lor nefiind identice în toate direcţiile.*

Fenomenul de dublă refracţie — separarea unei raze de lumină la suprafaţa cristalului în două componente cu viteze şi drumuri diferite se observă la toate cristalele cu excepţia celor cubice.

Studiul cristalelor în lumină polarizată permite determinarea sistemului cristalin şi a caracteristicilor cristalografice.

8.4.3. Reţele spaţiale

8.4.3.1. **Caracteristici generale ; factorii care determină tipul reţelei cristaline.** Ipoteza lui R. J. Haüy (1784) prin care a arătat că un cristal este constituit dintr-un număr mic de particule aranjate într-o formă corespunzătoare cu cea a cristalului ca atare, a fost confirmată ulterior de metodele de determinare a structurii cristalelor cu ajutorul radiaţiilor X : metoda Laue, metoda Bragg, metoda Debye-Scherrer-Hull sau metoda pulberilor şi metoda cristalului rotitor.

Pentru definirea unui cristal este necesară cunoaşterea unei porţiuni numită *celulă elementară sau paralelipiped elementar* care *se repetă în cele trei direcţii ale spaţiului pînă la marginile cristalului, generînd reţeaua spaţială a acestuia* (fig. 8.12).

Pentru caracterizarea unei celule elementare este necesară determinarea dimensiunilor ei — *a, b, c*, a unghiurilor pe care le formează între ele cele trei muchii ale celulei şi a felului, numărului şi poziţiei unităţilor de structură. Natura reţelei cristaline determină forma geometrică,

Scanned with OKEN Scanner

macroscopică a cristalului și proprietățile sale fizice. În planele reticulare punctele materiale sînt foarte apropiate unele de celelalte, ceea ce generează forțe de atracție între ele. Coeziunea dintre planele de mare densitate este mai mică și cristalele deviază la solicitare pe aceste direcții dintre plane.

Tipul rețelei cristaline a unei substanțe solide este determinat de următorii factori :

— compoziția chimică a substanței — deci de natura și numărul ionilor, atomilor sau moleculelor care o compun ;

— dimensiunea particulelor integrate în nodurile rețelei ;

— natura forțelor de legătură dintre particule în rețea ;

— satisfacerea neutralității electrice a rețelei ;

— polarizarea ionilor, atomilor și moleculelor.

Asimilînd particulele din nodurile rețelei cu niște sfere care se ating în cristal sau în moleculă, distanța interionică sau interatomică, adică distanța de echilibru între centrele a doi ioni sau atomi vecini, ar trebui considerată ca fiind suma razelor interionice sau interatomice.

În realitate, această distanță are altă valoare întrucît trebuie avut în vedere faptul că norii electronici ai atomilor nu au contururi strict delimitate, existînd posibilitatea de întrepătrundere între doi ioni sau atomi vecini, posibilitate ce depinde de natura forțelor de legătură dintre unitățile de structură. Prin urmare, apare ca necesară introducerea noțiunilor de raza ionică și raza covalentă ale atomilor elementelor.

Raza ionică este o mărime ce determină comportarea chimică a ionului într-o măsură mai mare decît sarcina sa.

Se remarcă valorile apropiate ale razelor ionice ale germaniului și siliciului, motiv pentru care aceste două elemente se separă împreună din magnă, ca și diferențele foarte mici între razele ionice ale lantanidelor generînd comportarea lor unitară din punct de vedere chimic.

Din cauza contracției lantanidelor, razele ionice ale hafniului, tantalului și wolframului sînt apropiate de cele ale omologilor lor zirconiu, niobiu și molibden, elemente între care există o mare analogie.

Razele ionice scad treptat odată cu scăderea sarcinii nucleare, electronii fiind atrași cu atît mai puternic de nucleu, cu cît acesta din urmă posedă o sarcină mai mare. Diferența mare între volumul anionilor și cationilor izoelectronici se explică tocmai prin faptul că anionii au o sarcină nucleară mai mică decît cea a cationilor, deci interacțiunea nucleu-electroni este mai mică în primul caz. În același mod se explică și raza ionică mai mare a aceluiași metal în cazul cationului sau cu electrovalența mai mică față de cel cu electrovalența mai mare.

Razele pentru valențe mai mari au un caracter formal, în acest caz creîndu-se combinații covalente, în care apar fenomene de polarizare sau deformare suferite de un ion în cîmpul electric al ionilor vecini în rețea,

Scanned with OKEN Scanner

echivalente cu crearea unei legături parţial covalente. Fenomenele de polarizare sînt determinate de raza, sarcina şi învelişul electronic al ionului respectiv, din care cauză, anionii sînt mai polarizabili decît cationii întrucît au volum mai mare şi sarcina nucleară mai mică.

Polarizarea constă în deformaţia norului electronic al anionului în direcţia cationului, determinînd o apropiere între nuclee care poate duce la crearea unei covalenţe. Prin urmare, nu este posibilă o delimitare strictă între natura ionică sau covalentă a unei legături, între cele două tipuri existînd o trecere continuă. Un exemplu în acest sens îl constituie halogenurile de argint, care sînt considerate drept compuşi ionici cu polarizaţie avansată, comparativ cu cele de mercur în care între atomii halogenilor şi mercurului există legături covalente.

Din rezultatele obţinute prin determinarea razelor interatomice ale cîtorva elemente şi a distanţelor interatomice ale legăturilor acestor elemente cu altele, s-au calculat razele interatomice ale tuturor elementelor.

Prin adunarea razelor covalente se pot calcula distanţele interatomice în toate combinaţiile care conţin atomii respectivi legaţi covalent — prin legături neconjugate. În cazul ionilor complecşi conjugaţi, distanţele interatomice reale sînt mai scurte decît cele calculate pe baza aditivităţii. Se numeşte număr de coordinaţie al unei particule, numărul de particule din imediata vecinătate a ei într-o reţea, fără a se preciza natura legăturii lor. Pauling şi Huiggins au arătat că razele covalente ale atomilor depind de numerele de coordinaţie respective. De exemplu, razele tetraedrice ale staniului şi plumbului sînt sensibil mai mici decît razele octaedrice ale aceloraşi elemente.

Distanţa dintre nodurile reţelei cristaline ocupate de molecule identice împărţită la doi, poartă numele de rază van der Waals ; prin determinarea ei se cunosc distanţele pînă la care atomii din molecule diferite se pot apropia.

În cazul unirii particulelor din nodurile reţelei prin forţe electrostatice, de tip van der Waals sau metalice, legăturile create nu sînt dirijate spaţial, deci particulele tind să realizeze structuri compacte. W. Barlow (1883) a arătat că există două moduri de aranjare compactă : aranjament cubic compact şi aranjament hexagonal compact.

În cazul legăturilor covalente există o orientare spaţială după unghiuri prevăzute de teoria dirijării valenţelor sau teoria hibridizării. Legăturile de hidrogen impun, de asemenea, o dirijare în spaţiu a legăturilor formate.

Substanţelor cristalizate în reţele care permit un aranjament compact al particulelor, numărul mare de legături şi distanţa mică dintre atomi le conferă o stabilitate deosebită. În cazul reţelelor în care particulele componente au dimensiuni inegale (raportul razelor = 1) nu se poate

Scanned with OKEN Scanner

realiza un număr mare de coordinaţie, alegerea tipului de reţea făcîndu-se tocmai în funcţie de raportul razelor.

L. Pauling arată că pentru ca reţeaua unui cristal complex să fie stabilă şi neutră electric este necesară formarea unui poliedru de ioni pozitivi în jurul anionului şi legarea poliedrelor formate, precum şi faptul că pentru construirea cristalelor trebuie respectate anumite reguli şi anume :

1. Poliedrele posibile sînt cele permise de raporturile critice reprezentînd valoarea minimă a raportului dintre razele particulelor componente pentru formarea unui anumit tip de poliedru. În tabelul 8.1. sînt prezentate valorile raporturilor critice determinate de Lambert.

Tabelul 8.1

Raporturile critice ale razelor particulelor componente ale unui poliedru

Poliedru	Număr de coordinaţie	Raportul minim
Cub — octaedru	12	1,000
Cub	8	0,733
Biprismă pătrată	8	0,645
Octaedru	6	0,414
Tetraedru	4	0,224
Triunghi	3	0,150
Liniară	2	0,000

2. Într-o structură ionică stabilă valenţa anionului cu semn schimbat este egală sau aproape egală cu suma tăriilor legăturilor electrostatice ale cationilor care se găsesc în centrele tuturor poliedrelor ale căror vîrf comun îl formează anionul.

Tăria legăturii electrostatice a unui cation este raportul dintre sarcina sa şi numărul de coordinaţii.

3. Posibilitatea legării poliedrelor prin vîrfuri, laturi şi feţe scade în acest sens, întrucît apar repulsii cation-anion din cauza micşorării distanţei dintre aceştia din urmă în ordinea menţionată.

După natura forţelor de interacţiune între particulele componente, cristalele se clasifică în :

— cristale cu reţele ionice — în care interacţiunile se datoresc forţelor electrostatice dintre ioni ;

— cristale cu reţele atomice în care există legături covalente între atomii care le compun ;

— cristale cu reţele stratificate ionice sau atomice, în care există legături datorită forţelor coulombiene sau legături covalente între particulele aceluiaşi strat şi legături de tip van der Waals sau dipol-dipol — în cazul moleculelor polare ;

Scanned with OKEN Scanner

— cristalele cu rețele moleculare, în care forțele din interiorul moleculelor din nodurile rețelei sînt de natură covalentă iar forțele dintre molecule sînt de tip van der Waals ;

— cristale cu rețele metalice și aliaje.

În rețeaua clorurii de sodiu (fig. 8.13), punctele rețelei sînt ocupate de ionii Na^+ și Cl^- fiecare din ei fiind înconjurat de șase ioni de semn contrar. Prin urmare, în cazul clorurii de sodiu atît ionul Cl^- cît și ionul Na^+ are numărul de coordinație șase.

Fiecare ion de Cl^- se află în centrul unui octaedru ale cărui șase colțuri sînt ocupate de ionii Na^+, situația fiind similară pentru ionii Na^+. Deci în cazul clorurii de sodiu nu se poate vorbi despre moleculele acestei substanțe. Raportul dintre ioni este 1 : 1 rețeaua fiind de tip AB.

Rețele de acest tip au toate halogenurile alcaline, cu excepția bromurii și iodurii de cesiu, diferențiindu-se doar prin valoarea distanțelor interionice.

Rețele de tip AB au și oxizii și sulfurile metalelor bivalente.

Rețeaua iodurii și bromurii de cesiu este o rețea de cuburi centrate intern (fig. 8.14), în care ionii de cesiu ocupă vîrfurile unui cub, iar cei de iod centrul cubului, sau invers, deci fiecare ion I^- este înconjurat de opt ioni Cs^+ și fiecare ion Cs^+ de opt ioni I^- ; numărul de coordinații pentru Cs^+ și I^- este opt.

În celula elementară a fluorurii de calciu (fluorina) deci un compus de tipul AB_2 fiecare ion Ca^{2+} este înconjurat de 8 ioni F, așezați în colțurile unui cub, iar fiecare ion F^- de 4 ioni Ca^{2+}, așezați în colțurile unui tetraedru, deci ionii de calciu formează un cub cu fețe centrate, deci ionul Ca^{2+} are numărul de coordinație 8, iar ionul F^- — numărul de coordinație 4.

Rețelele substanțelor conținînd ioni compuși din mai mulți atomi sînt constituite pe aceleași principii ca și rețelele ionilor monoatomici. În

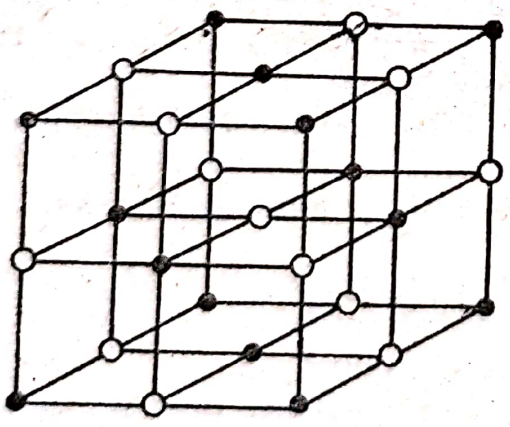


Fig. 8.13. Rețeaua NaCl (O—Na ; O—Cl).

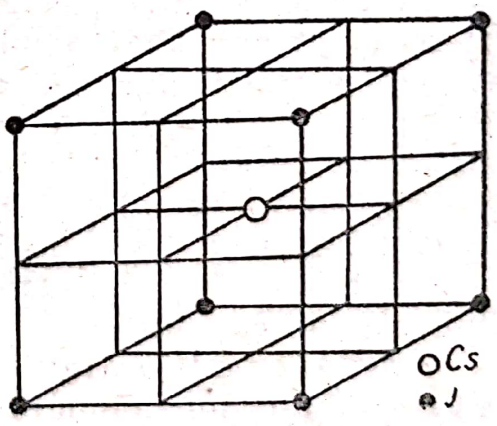


Fig. 8.14. Rețeaua CsI.

Scanned with OKEN Scanner

acest caz, mai intervin însă, pe lîngă legăturile generate de forţele electrostatice dintre ioni, şi legăturile covalente din interiorul ionilor complecşi care determină forma acestora. Din cauza formei şi dimensiunilor ionilor compuşi simetria reţelei, este, de obicei, diferită de cea a reţelelor ionice simple.

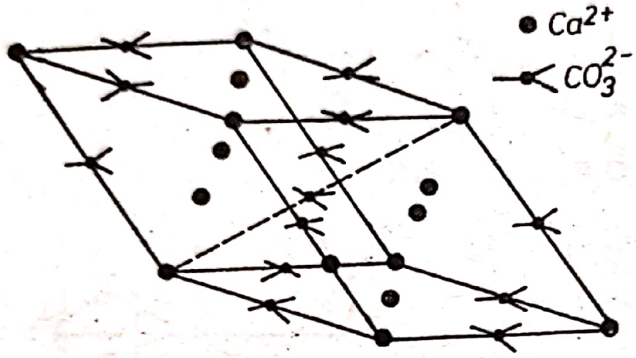


Fig. 8.15. Reţeaua $CaCO_2$.

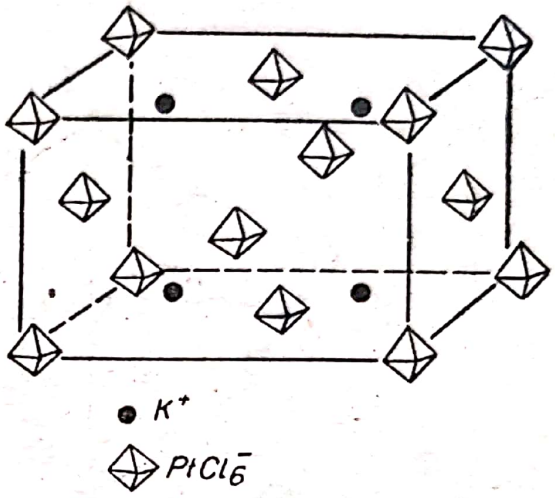


Fig. 8.16. Reţeaua $PtCl_6^-$.

Reţeaua calcitului — $CaCO_3$ cristalizat în sistemul trigonal (fig. 8.15) are celula elementară de forma unui romboedru. Aceasta provine dintr-o reţea de tipul celei a NaCl prin turtirea după o diagonală, locul ionilor Na^+ fiind ocupat de Ca^{2+}, iar cel al ionilor Cl^- de CO_3^{2-}. Ionii CO_3^{2-} au structură plană, în centru găsindu-se atomul de carbon de care sînt legaţi radial covalent făcînd unghi de 120° între ei atomii de oxigen. Legăturile dintre atomii ionului carbonat fiind covalente, acesta ocupă un spaţiu redus, în timp ce legăturile dintre Ca^{2+} şi CO_3^{2-} fiind de natură ionică sînt mai slabe, deci distanţele dintre particule sînt mai mari. Grupele CO_3^{2-} din planuri paralele sînt rotite cu 60° una faţă de alta, ceea ce determină simetria cristalului. O reţea similară cu cea a calcitului o au carbonaţii de magneziu, zinc, cadmiu, azotaţii de sodiu şi litiu, boraţii de scandiu, indiu şi ytriu.

Reţeaua hexacloroplatinatului de potasiu (fig. 8.16) este alcătuită dintr-o reţea cubică centrată prin ionul $PtCl_6^-$ în care ionii K^+ formează un cub, ocupînd golurile tetraedrice — ionii $PtCl_6^{2-}$ — au o structură octaedrică. În general compuşii de forma A (BC_6) cu ioni A de volum mic cristalizează în reţele cubice centrate, avînd şi feţe centrate (asemănătoare cu cea a NaCl) iar cu ionii A voluminoşi în reţele cubice centrate (de tipul celei a CsI). Reţeaua $K_2SnCl_4 — H_2O$ (fig. 8.17) este formată din lanţuri în care tetraedrele ionilor $SnCl_4^{2-}$ sînt legate unele de altele prin două vîrfuri, generînd lanţuri în care sînt incluse şi moleculele de apă.

Lanţurile sînt legate între ele de ionii K^+.

8.4.3.3. **Reţele atomice.** Reţelele atomice sînt similare celor ionice, diferenţa dintre ele fiind aceea că, în nodurile reţelei existînd atomi în loc de ioni, natura legăturii dintre punctele materiale va fi de natură covalentă, spre deosebire de primele în care legăturile erau cauzate de forţele coulombiene.

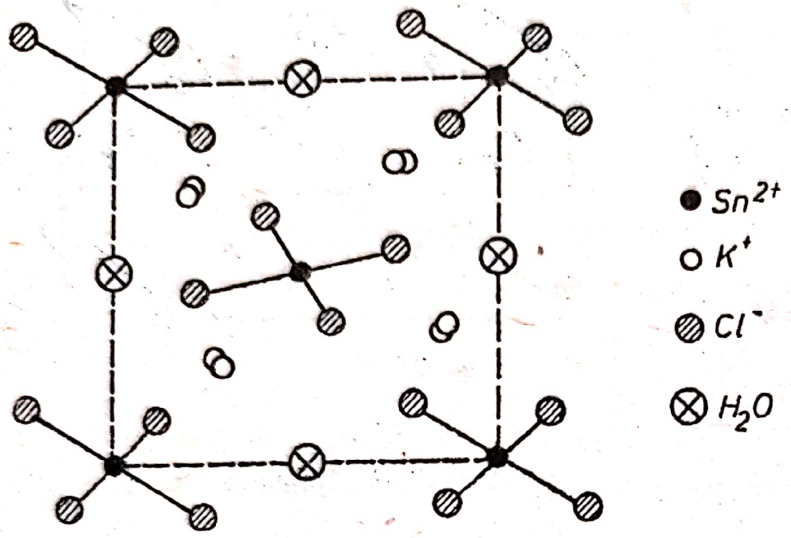


Fig. 8.17. Reţeaua $K_2SnCl_2 \cdot H_2O$.

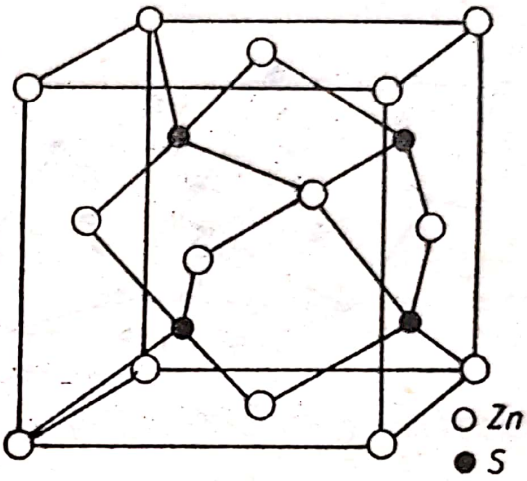


Fig. 8.18. Reţeaua blendei (Z_nN).

Legăturile covalente sînt dirijate în spaţiu în funcţie de tipul de hibridizare, determinîndu-se astfel aranjamentul atomilor după direcţii determinate. Deci un cristal atomic poate fi considerat ca fiind o moleculă de dimensiuni foarte mari, în care toţi atomii sînt legaţi covalent.

Reţeaua cubică a diamantului este o reţea tipic atomică, formată numai din atomi de carbon. Aceştia fiind tetravalenţi, deci avînd o hibridizare de tip sp^3 generează legături spaţiale avînd între ele un unghi de 109°28′ ; fiecare atom se află în colţul unui tetraedru. Reţeaua blendei (ZnS) (fig. 8.18) este construită pe acelaşi principiu ca şi reţeaua diamantului, particulele ocupînd colţurile tetraedrilor, atomii de Zn alternînd cu atomii de S. În general o reţea de tip adamantin se formează în cazul cristalelor compuşilor pentru care suma electronilor de valenţă a celor două elemente este opt. Substanţe care cristalizează în acest tip de reţea sînt: ZnS, CdS, AlSb, GaS, CuBr.

8.4.3.4. **Reţele stratificate.** Atunci cînd fenomenele de polarizare au un rol preponderent, reţeaua cristalină devine o reţea moleculară. Printre reţelele mai complicate în care nodurile reţelei sînt ocupate sau de ioni sau de atomi, se menţionează reţelele cu structuri stratificate, pentru care coeziunea dintre straturi se realizează prin forţe de tip van der Waals.

Scanned with OKEN Scanner

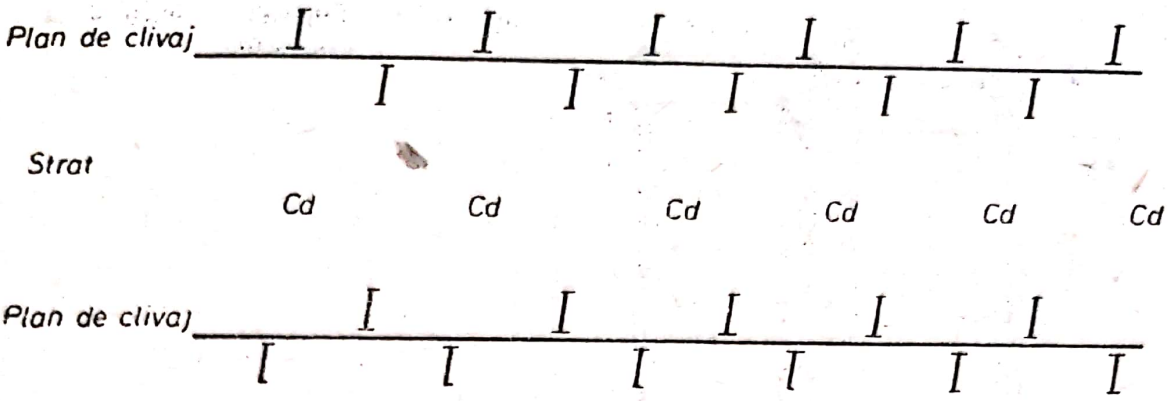


Fig. 8.19. Secţiunea plană perpendiculară pe planurile reţelei cristaline a CdI_2.

În reţeaua stratificată ionică a iodurii de cadmiu de tip „sandvici" — ionii de cadmiu sînt situaţi în planuri paralele, închise fiecare între două planuri de iod.

Fiecare ion de cadmiu este înconjurat de şase ioni de iod şi fiecare ion de iod de trei ioni de cadmiu, corespunzînd compoziţiei globale CdI_2 astfel încît planurile reţelei sînt compuse fiecare din trei planuri de ioni, cu planurile de iod spre exterior, fiind unite între ele prin forţe van der Waals. Din această cauză cristalul clivează de-a lungul planurilor de ioni de iod, descompunîndu-se sub formă de reţele bidimensionale uriaşe electroneutre. În fig. 8.19, este reprezentată o secţiune plană perpendiculară pe planurile reţelei. Reţele stratificate de acest fel au şi alte ioduri, bromuri, sulfuri şi seleniuri ale metalelor tranziţionale corespunzătoare formulelor AB_2 şi AB_3.

În reţeaua stratificată a hidroxidului de litiu (fig. 8.20) straturile sînt unite prin legături de hidroxil — mai tari decît legăturile van der Waals. În jurul unui ion hidroxil se găsesc patru grupe hidroxilice şi patru ioni de litiu.

Structuri stratificate ale reţelelor au hidroxizii metalelor cu formula $A(OH)_2$ şi $A(OH)_3$, ceea ce explică insolubilitatea acestora în apă. Reţeaua grafitului (fig. 8.21) studiată de P. Debye şi P. Scherrer (1918) reprezintă un exemplu de reţea stratificată atomică, în care atomi de carbon formează straturi paralele la distanţe de 3, 4 Å, legate prin forţe de tip van der Waals, care se pot rupe, explicînd în felul acesta proprietăţile de lubrifiant ale grafitului.

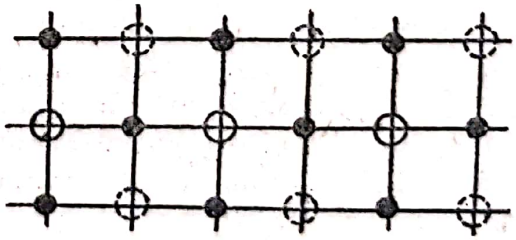


Fig. 8.20. Reţeaua stratificată a Li(OH).

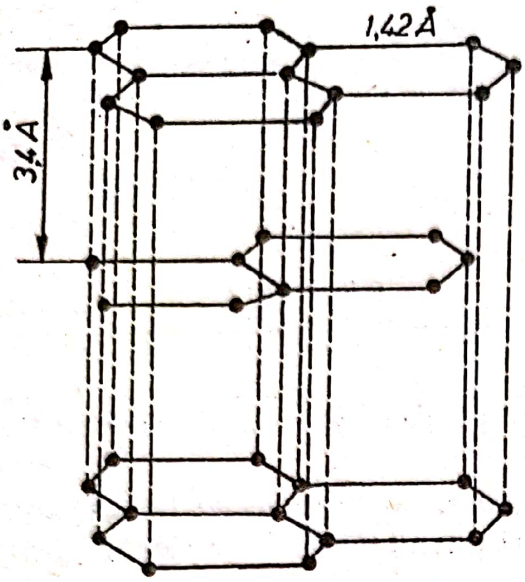


Fig. 8.21. Reţeaua cristalină a grafitului.

În plan, atomii de carbon ai grafitului formează reţele de tip aromatic policondensat, cu electroni π mobili, care-i creează conductivitatea electrică.

Întrucît este vorba despre o structură stratificată bidimensională, atomii de carbon sînt hibridizaţi sp^2, fiecare atom fiind legat de alţi trei atomi de carbon prin două legături simple σ şi o legătură dublă—σ π. Electronii π sînt distribuiţi uniform între cele trei legături σ. Planurile diferitelor straturi sînt aranjate astfel ca fiecare atom de carbon să se găsească situat deasupra şi dedesubtul centrului a două hexagoane.

Structura grafitului este rar întîlnită ; un compus cu acelaşi tip de reţea cristalină este azotura de bor BN.

8.4.3.5. **Reţele moleculare.** Moleculele în care atomii sînt uniţi prin legături covalente puternice formează reţele cristaline în care particulele aflate în nodurile reţelei sînt reţinute de forţe slabe de tip van der Waals sau forţe dipol-dipol (în cazul moleculelor plane). Aceste forţe nefiind direcţionate permit o împachetare cît mai compactă astfel încît fiecare atom este înconjurat de alţi 12.

Gazele rare cristalizează în reţele cubice cu feţe centrate. În fig. 8.22 este prezentată structura cristalină a argonului. Heliul cristalizează într-o structură compactă hexagonală (fig. 8.23).

Figura 8.24 reprezintă celula elementară a unui cristal de iod, cei doi atomi de iod formînd molecula sînt legaţi covalent, în timp ce doi atomi, aparţinînd unor molecule diferite, sînt uniţi prin legături van der Waals. Prin urmare, distanţele interatomice în primul caz sînt mai mici decît în cel de-al doilea, aceste valori fiind proporţionale cu tăria legăturii.

Scanned with OKEN Scanner

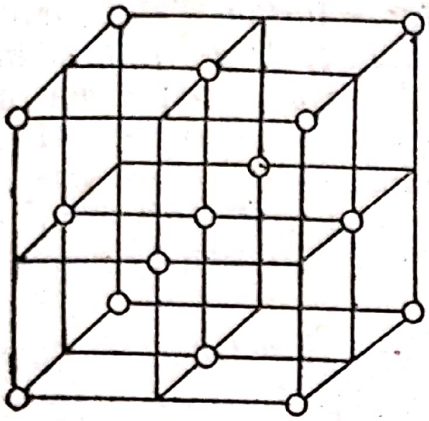


Fig. 8.22. Rețeaua cristalină a heliului.

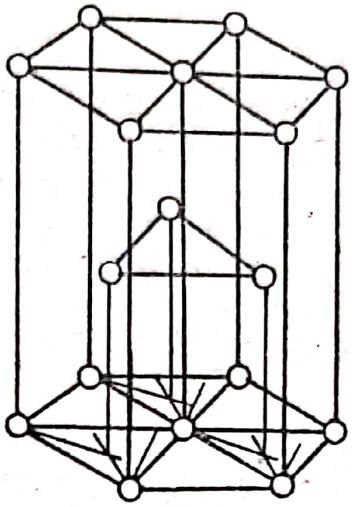


Fig. 8.23. Rețeaua cristalină a argonului.

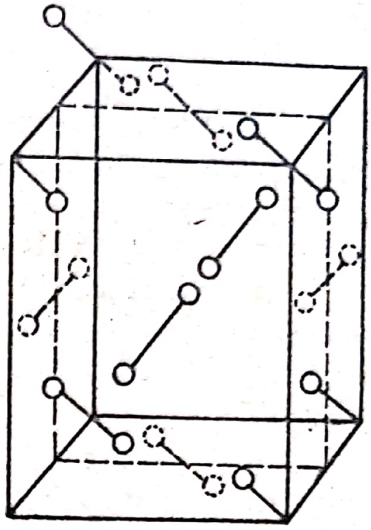


Fig. 8.24. Celula elementară a cristalului de iod.

8.4.3.6. **Rețele metalice.** În general metalele cristalizează în rețele de un înalt grad de simetrie. Multe metale tranziționale (Cu, Ni, Ag, Pd, Rh, Au, Pt, Ir, Al, Ca, Sc, La, Th, Co, Fe) cristalizează în rețea cubică compactă, în care fiecare atom este înconjurat de 12 atomi (fig. 8.25). Metalele alcaline, Ba, Hf, Ti, Zr, V etc. cristalizează în cuburi centrate (fig. 8.26) de 8 atomi într-un plan apropiat și de alți șase într-altul mai depărtat.

Alte metale cristalizează în rețea hexagonală compactă de tipul celei a heliului (fig. 8.22) în care numărul de coordinație al unui atom este **12.** Dintre metalele având caracteristică această rețea se menționează **Mg,** Zn, Sc, Y, La, Ti, Be etc.

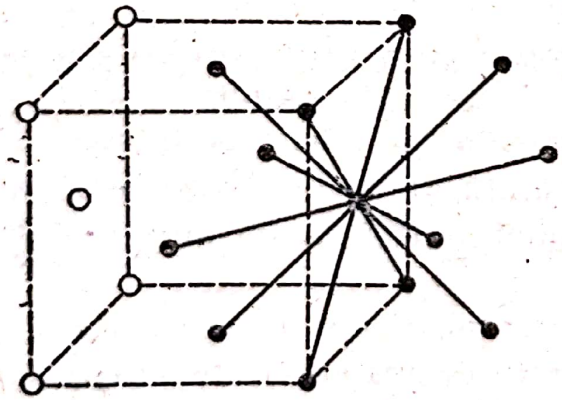


Fig. 8.25. Rețeaua metalică cubică-compactă.

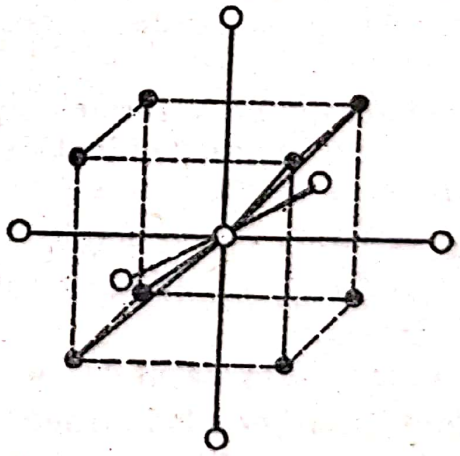


Fig. 8.26. Rețea metalică cubică-centrată.

Scanned with OKEN Scanner

8.4.4. Izomorfism

Inițial prin *izomorfism* (izos = aceeași, morpho = formă) s-a denumit *proprietatea unor substanțe, cu formule chimice similare, de a cristaliza în forme cristaline identice.* Fenomenul de izomorfism a fost semnalat pentru prima oară de către E. Mitscherlich (1819), pentru $K(NH_4)_2PO_4 \cdot H_2O$ și $K(NH_4)AsO_4 \cdot H_2O$. Ulterior fenomenul a fost observat la o serie de substanțe printre care se menționează: alaunii $M^I M^{III} (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, sulfații monoclinici $M^I_2 M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ și selenații corespunzători.

T. V. Barker (1912) arată că există substanțe izomorfe care conțin elemente în stări diferite de valență KIO_4, $CuWO_4$, $BaSO_4$, KBF_4, deci esențial este doar tipul rețelei cristaline.

Se numesc substanțe izomorfe substanțele care au rețele cristaline de același tip, avînd unități structurale asemănătoare, indiferent de analogia lor chimică.

Principalele criterii de recunoaștere a izomorfismului sînt: tip de rețea asemănător, analogia unităților structurale, creșteri orientate ale unui cristal pe altul, formarea de cristale mixte.

Formarea unor cristale mixte are loc atunci cînd dintr-o topitură sau soluție saturată care conține două substanțe iau naștere cristale unitare, în care acestea sînt amestecate intim.

Pentru a se vorbi de o miscibilitate completă între două substanțe, înțelegîndu-se prin aceasta posibilitatea de a genera o serie continuă de cristale mixte în orice proporție între 0—100%, este necesar ca razele ionice ale componenților să fie apropiate. De exemplu, KCl, și KBr formează cristale mixte în orice proporție — deci au o miscibilitate nelimitată. NaI poate încorpora în rețea pînă la 10% RbI — putîndu-se vorbi despre o lacună de miscibilitate, iar între LiCl și KCl nu se formează cristale.

Dimensiunile și formele aproape identice ale ionilor CO_3^{2-} și NO_3^- și razele ionice aproape identice ale Na^+ și Ca^{2+} face posibilă creșterea normală prin deplasarea fețelor unui cristal de calcită — $CaCO_3$ — care este introdus într-o soluție suprasaturată de azotat de sodiu $NaNO_3$, ceea ce indică manifestarea fenomenului de izomorfism între cele două substanțe.

Calcita și azotatul de sodiu nu formează cristale mixte datorită insolubilității primei. Prin urmare, generarea de cristale mixte nu constituie un criteriu absolut pentru izomorfismul a două substanțe.

Substituțiile izomorfe joacă un rol important în geneza mineralelor

Scanned with OKEN Scanner

8.4.5. Polimorfism (alotropie)

Proprietatea unei substanţe de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline se numeşte polimorfism. Termenul de polimorfism a fost introdus de F. Mitscherlich (1923). Berzelius (1841) numeşte forme alotrope ale unei substanţe (allos = altă, topos = schimbare) formele polimorfe pe care le au unele elemente. Trecerea unei substanţe de la o formă alotropă la alta este generată de factorul temperatură şi uneori de factorul presiune ; la temperatură joasă şi presiune înaltă o substanţă are cele mai stabile forme de cristalizare.

Printre substanţele care prezintă fenomenul de polimorfism se menţionează : carbonul — cristalizînd sub forma de diamant în reţea cubică şi grafitul în reţea hexagonală ; sulfura de zinc, ale cărei cristale sînt cubice în cazul blendei şi hexagonale în acela al wurtzitei, sulful existent în forma rombică şi monoclinică, bioxidul de siliciu, ale cărui varietăţi sînt cuarţul, tridimitul şi cristobalitul etc.

Trecerile de la o structură cristalină la alta se pot face reversibil (enantiotrop) şi ireversibil (monotrop). În cazul în care una din formele cristaline este mai stabilă decît celelalte, la orice temperatură, sistemul are tendinţa de a trece la forma de energie cea mai scăzută, ceea ce-i oferă cea mai mare stabilitate, deci se produce trecerea formelor nestabile în cea stabilă prin degajarea energiei excedentare, a primeia faţă de a doua, sub formă de căldură latentă de transformare polimorfă.

Transformările de acest tip se produc la orice temperatură (situată sub punctul de topire) şi se numesc transformări ireversibile sau monotrope ; existînd posibilitatea ca viteza de transformare a formei nestabile la o anumită temperatură să fie foarte mică, forma nestabilă numită în acest caz metastabilă se poate conserva neschimbată timp îndelungat, pînă în momentul cînd se primeşte din exterior o energie de activare (sub forma creşterii temperaturii substanţei), care să distrugă inerţia reţelei metastabile. În multe cazuri la cristalizarea unei substanţe ia naştere mai întîi forma metastabilă.

Printre transformările monotrope se menţionează trecerea diamantului în grafit la încălzire îndelungată în absenţa aerului, transformarea aragonitei — forma metastabilă a $CaCo_3$ — conservabilă un timp foarte îndelungat — în calcită prin încălzire la 400°C, transformarea sulfurii negre de mercur, ce ia naştere iniţial prin precipitarea cu hidrogen sulfurat a sărurilor mercurice, la temperatură mai înaltă, în forma stabilă cinabru — de culoare roşie.

În cazul substanţelor care cristalizează în două sau mai multe forme cristaline stabile fiecare pe un domeniu dat de temperatură, prin modificarea valorii temperaturii, depăşindu-se limita de stabilitate a formei

Scanned with OKEN Scanner

inițiale, aceasta se transformă reversibil în acea formă ce are stabilitatea maximă în condițiile nou create. În acest caz trecerea de la o formă la alta se numește *transformare enantiotropă* sau reversibilă și are loc la o temperatură fixă, caracteristică substanței respective, numită *punct de transformare polimorfă*. Trecerea de la forma stabilă la temperatura mai joasă la cea stabilă la temperatură mai înaltă are loc cu absorbție de căldură, iar la transformarea inversă se degajă o cantitate de căldură egală cu cea absorbită.

Prin ridicarea temperaturii substanței amplitudinile mișcărilor de rotație și vibrație ale unităților structurale constituente ale cristalului cresc, pentru ca la o anumită limită corespunzătoare punctului de transformare polimorfă, rețeaua să devină instabilă și să se transforme enantiotrop în altă rețea, care să permită mișcări mai ample.

Exemple de substanțe care prezintă fenomenul de polimorfism enantiotrop sînt : sulful a cărui formă rombică stabilă la temperaturi joase se transformă la 95,5°C în forma monoclinică, azotatul de amoniu existent sub forme cristaline ce au drept puncte de transformare temperaturile de —16, + 35, 85 și 125°C, clorura de cesiu a cărui formă α cu rețea de cuburi centrate trece la 460°C în forma β cu rețea cubică.

8.4.6. Topirea

S-a arătat că substanțele cristaline au proprietatea ca, prin încălzire la o anumită temperatură, caracteristică substanței respective, să-și schimbe starea de agregare trecînd în lichide, această transformare numindu-se topire. *Temperatura la care are loc trecerea din stare solidă în stare lichidă a unei substanțe cristalizate se numește punct de topire.*

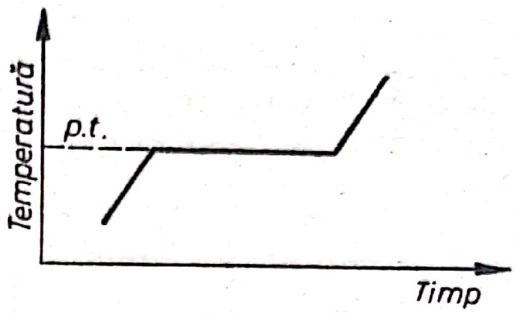
Prin răcirea lichidului obținut, acesta se solidifică la o valoare a temperaturii identică cu aceea a punctului de topire, cunoscută în acest caz sub numele de *punct de solidificare*. Prin urmare, topirea și cristalizarea sînt două procese inverse, iar punctul de topire și punctul de solidificare reprezintă acea valoare a temperaturii pentru care lichidul și solidul sînt în echilibru.

F. A. L i n d e m a n n (1910) arată că procesul topirii se datorește creșterii vibrațiilor unităților structurale din cristal pînă la o valoare maximă corespunzătoare punctului de topire, la care structura reticulară devine instabilă și are loc topirea solidului, care trece în starea mai stabilă energetic — lichidul — care permite oscilațiile mai ample ale particulelor.

În fig. 8.27 este reprezentată curba de topire a unei substanțe, reprezentînd variația temperaturii substanței funcție de timp. Se observă

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 8.27. Curba de topire a unei substanţe.



existenţa unui palier corespunzător punctului de topire care indică menţinerea constantă a temperaturii substanţei de la începutul pînă la sfîrşitul procesului de topire, căldura primită de solid fiind absorbită de acesta sub formă de căldură de topire ; aceeaşi cantitate de căldură se degajă la solidificare.

Le Chatelier (1885) *formulează principiul diminuării constrîngerii arătînd că, prin exercitarea unei constrîngeri asupra unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează astfel încît constrîngerea să fie diminuată.*

Prin constrîngerea unui sistem înţelegîndu-se modificarea unuia dintre parametrii de care depinde echilibrul, conform principiului enunţat, prin mărirea presiunii în cazul echilibrului solid-lichid va avea loc o micşorare a volumului ; prin urmare la presiune mărită va fi mai stabilă acea stare care are volum specific mai mic.

Marea majoritate a substanţelor au densitatea mai mare, deci volum mai mic în stare solidă decît în stare lichidă. În consecinţă, creşterea presiunii va avea ca efect urcarea punctului de topire. Întrucît diferenţele de volum lichid-solid sînt mici comparativ cu cele gaz-lichid, variaţia punctului de topire funcţie de presiune va fi mult mai mică decît aceea a punctului de fierbere al lichidelor.

În cazul apei, volumul gheţei fiind mai mare decît cel al apei rezultate prin topirea ei, efectul presiunii va fi invers, deci creşterea presiunii va duce la coborîrea punctului de topire.

8.4.7. Sublimarea

În cazul substanţelor care au punctul de topire mai coborît decît punctul de fierbere, dar ale căror presiuni de vapori ajung la valori considerabile (fără a atinge însă presiunea de saturaţie), *la temperaturi mai joase decît punctul de topire, se produce o trecere directă a solidului în vapori, fără apariţia lichidului, fenomen numit sublimare.*

Sublimarea fiind un fenomen de suprafaţă, solidele pot fi încălzite deasupra temperaturii corespunzătoare presiunii de vapori de pe suprafaţa

Scanned with OKEN Scanner

lor. Variația presiunii de vapori cu temperatura este mică. În timpul procesului de sublimare se absoarbe o anumită cantitate de căldură, numită căldură de sublimare necesară ruperii unităților structurale din rețea și în unele cazuri reorganizării acestora. Astfel, în cazul sublimării clorurii de amoniu, energia de sublimare este mai mare decît energia de coeziune a ionilor NH_4^+ și Cl^- din rețea ; întrucît după ruperea rețelei are loc legarea unui proton al ionului NH_4^+ de Cl^-, rezultînd prin sublimare NH_3 și HCl. În acest caz, presiunea de vapori a substanței care sublimează se va numi presiune de descompunere.

Dintre substanțele avînd proprietatea de a sublima se menționează : naftalina, bioxidul de carbon solid, camforul, iodul, arsenul, clorura de mercur, triclorura de aluminiu etc.

8.5. PLASMA

8.5.1. Caracteristici generale

Stările de agregare solidă, lichidă și gazoasă reprezintă modurile cele mai răspîndite de existență a materiei terestre. Știința modernă a pus în evidență existența unei stări a materiei care se deosebește fundamental de stările de agregare menționate — denumită *plasmă*.

Deși destul de rar întîlnită pe pămînt, plasma reprezintă aproximativ 99,9% din Univers, constituind starea cea mai generală în care se găsește materia.

Potrivit unor reprezentări ale materialismului antic privind elementele care stau la baza lumii, pe lîngă alți presupuși constituenți fundamentali ca spațiul, timpul, pămîntul, intră și focul (flacăra), care nu este altceva decît o formă de plasmă.

L a n g m u i r și T o n k s (1921) studiind trecerea curentului electric prin gaz au remarcat existența unei formații luminoase, ce apare între electrozii unei descărcări electrice la presiunea redusă, pe care studiind-o au ajuns la concluzia că se datorește gazului parțial sau total ionizat, avînd aspectul exterior al unei coloane luminoase și o serie de proprietăți noi. Această stare specială a gazului a fost numită plasmă.

Inițial numele de plasmă s-a atribuit gazului complet ionizat, dar apoi această denumire s-a extins asupra gazelor ionizate în general, ceea ce a generat apariția unui nou domeniu al fizicii — fizica plasmelor.

Mediul gazos ionizat este suportul oscilațiilor de sarcină spațială, al vibrațiilor plasmei, care se aseamănă cu oscilațiile unui mediu gelatinos, motiv care a generat și denumirea de plasmă.

Scanned with OKEN Scanner

În anii ce au urmat, oamenii de știință au descoperit noi forme de plasmă, au identificat în natură existența materiei în această stare, au elaborat metode de producere și cercetare a ei în laborator.

Deci plasma este zona unei descărcări electrice dintr-un gaz compus din atomi neutri, din sarcini electrice negative și sarcini electrice pozitive. În această combinație mai intră și fotoni formînd un amestec de particule de natură diferită. Acest mediu este considerat neutru din punct de vedere electric, deoarece sarcina electrică este aproape nulă.

Plasma în care electronii, ionii și atomii neutri se găsesc în echilibru termodinamic se numește izotermă. Plasma în care, în timp ce electronii au energii corespunzătoare unor temperaturi de zeci de mii de grade, temperatura gazului neutru nu depășește cîteva zeci de grade Celsius, se numește neizotermă sau rece (ex. gazul ionizat din descărcarea electrică la presiune redusă).

Substanța, în toate părțile universului, este concentrată mai mult în stele, acestea constituind sistemele galactice.

Prin metodele spectrale s-a ajuns la concluzia că temperatura suprafeței stelelor galbene este de 4 000—6 000°C, iar a celor albastre 15 000—20 000°C, pentru ca în interiorul astrelor să se atingă temperaturi de ordinul milioanelor de grade. La aceste temperaturi gazul este complet ionizat, materia care constituie stelele găsindu-se în stare de plasmă izotermă. Se evaluează că 99,9% din materia universului se găsește în stare de plasmă.

Pămîntul fiind o planetă rece, temperatura sa este insuficientă pentru a întreține pe cale termică, materia în stare de plasmă. Această stare a materiei se găsește doar în unele domenii ale ionosferei, la înălțimi de 80—900 km, sau în straturile superioare ale atmosferei, sub formă de aurora polară, care constă în apariția în regiunile polare la înălțimi între 150 și 1 000 km a unor formațiuni luminoase sub formă de perdele strălucitoare, colorate, într-o continuă agitație.

Aducerea gazului în stare de plasmă, în condiții naturale de scurtă durată, se manifestă și în cazul fulgerelor sau descărcărilor electrice.

Plasma conține electroni, ioni pozitivi, ioni negativi, atomi neutri și excitați, fotoni — particule ce interacționează între ele. Ca urmare a acțiunii acestor forțe se produc în unele cazuri fenomene de schimbare a naturii unuia sau ambilor participanți la ciocnire (ionizare, excitare, disociație, transfer de sarcină, fuziune sau alte reacții nucleare), iar în alte cazuri au loc interacțiuni elastice prin cîmpuri electrostatice mutuale coulombiene, generate de particulele electrizate din plasmă, interacțiuni ce conduc la fenomenele de transport din plasmă.

Scanned with OKEN Scanner

Densitatea sarcinilor pozitive și negative ale plasmei este aproximativ aceeași. Notînd cu n_1 densitatea ionilor de sarcină $Z_i e$, densitatea electronilor n_e va fi :

$$n_e \approx \Sigma n_i Z_i, \tag{8.99}$$

arătînd că din punct de vedere macroscopic gazul este neutru.

Plasma este studiată prin metodele statisticii clasice, și nu prin statistica cuantică, deoarece este un gaz nedegenerat. Un model simplificat al plasmei este acela care conține numai electroni, particule neutre și o singură specie de ioni monoionizați.

Din punctul de vedere al domeniilor în care se situează parametrul de ciocnire se deosebesc trei feluri de procese :

a) procese prin ciocniri apropiate, care din punct de vedere microscopic se caracterizează prin forțe de interacțiune între două particule suficient de puternice pentru a implica variația energiei și direcției de mișcare a acestora. Astfel de procese se întîlnesc în plasmele slab ionizate pentru care densitatea particulelor neutre este mult mai mare decît aceea a electronilor și ionilor, deci sînt mai numeroase ciocnirile de tip atom (moleculă)-atom (moleculă), ion-atom (moleculă), electron-atom (moleculă). Această situație este caracteristică ionosferei, coloanei pozitive luminiscente și de arc ;

b) procese prin ciocniri îndepărtate, pentru care variația energiei și deviația unei particule se obține prin însumarea unui proces continuu al efectelor interacțiunilor necorelate, slabe. Aceste procese apar, alături de procesele prin ciocniri apropiate, în plasmele puternic ionizate, în interacțiunile electron-ion, ion-ion, electron-electron, interacțiuni realizate prin intermediul forțelor coulombiene ;

c) reacțiunile colective din plasmă al căror studiu duce la stabilirea de ecuații macroscopice a plasmei.

Prin timpul de relaxare τ, relativ la o funcție de distribuție a unei componente a plasmei, se înțelege timpul în care, datorită ciocnirilor particulelor nesupuse unei forțe exterioare și care nu se găsesc în echilibru, se produce o schimbare a funcției inițiale de distribuție a vitezelor particulelor componentei respective.

Prin perturbarea neutralității produsă de deplasarea de electroni dintr-o regiune a plasmei, datorită inerției particulelor deplasate, apar oscilații ale electronilor în jurul poziției de echilibru față de ioni pozitivi, presupuși a fi imobili în plasmă și care duc astfel la restabilirea neutralității inițiale a plasmei.

Studiul teoretic al plasmelor este îngreuiat prin faptul că în plasmă au loc simultan o serie de procese legate între ele datorită multiplelor interacțiuni dintre particulele componente. Din această cauză este dificilă imaginea unui model teoretic general al plasmei.

Scanned with OKEN Scanner

Din punctul de vedere al componenței plasmelor, al caracteristicilor interacțiunilor dintre particulele lor, se deosebesc trei tipuri de plasme :

— plasmele constituite dintr-un gaz de electroni și ioni liberi, fără nici o interacțiune între componente, singura interacțiune existentă în sistem fiind aceea cu cîmpul electromagnetic exterior. Acest model ideal, de a avea într-o incintă un gaz de electroni liberi sau de ioni liberi, se poate asemăna și realiza oarecum în cazul real al confirmării plasmei cu ajutorul unui cîmp magnetic ;

— plasmele slab ionizate, în care densitatea particulelor electrizate este mult mai mică decît densitatea moleculelor neutre. În cazul mișcării electronilor într-o plasmă slab ionizată, interacțiunea electron-electron și electron-ion sînt neglijabile în raport cu interacțiunile electron-moleculă, ceea ce duce la un model de plasmă cu electroni independenți, fiecare mișcîndu-se într-o mare de molecule, molecule neperturbate practic în mișcarea lor în cazul ciocnirilor elastice, deoarece masa electronilor este neglijabilă în raport cu masa moleculelor. Acest model este cunoscut și sub numele de gaz Lorentz electron-moleculă și este frecvent utilizat în cazul descărcărilor electrice slabe. Similar cu el este modelul de plasmă ion-moleculă ;

— plasmele puternic ionizate, plasmele de temperaturi ridicate, în care apar efectele comune de interacțiuni între particule, datorită razei mari de acțiune a potențialului coulombian în care un electron, de exemplu, intră în interacțiune simultană cu un număr mare de sarcini din plasmă. Acestea se pot asimila cu un gaz coulombian, avînd caracteristici asemănătoare unui fluid continuu de electricitate. În acest caz se deosebesc două tipuri de plasme. Primul tip, *plasmele dense*, în care frecvența de ciocnire a particulelor este mare în comparație cu frecvența variației cîmpurilor electromagnetice aplicate — asimilabile cu un fluid metalic electrizat în interacțiuni cu cîmpul magnetic exterior. Ele se pot descrie prin metodele magnetohidrodinamicii, folosindu-se mărimi macroscopice uzuale ca : densitatea, viteza și presiunea.

Aceste plasme se pot considera fluide avînd densitatea mai mare decît a gazelor, rămînînd însă incomparabilă cu a lichidelor.

Al doilea tip îl reprezintă plasmele cu *densitate mai mică* și temperatură mai ridicată, la care frecvențele de ciocnire scad într-atît încît sînt comparabile cu frecvențele variațiilor cîmpurilor electromagnetice.

8.5.2. Metode de obținere a plasmei

Dintre metodele utilizate în practică pentru obținerea plasmei se menționează :

— micșorarea presiunii în lămpi cu neon sau cu argon — metodă utilizată pentru semnalizări ;

Scanned with OKEN Scanner

— ionizarea gazelor străbătute de radiațiile γ, X și ultraviolete ;

— ridicarea temperaturii prin amorsarea arcului electric. Între arc și plasmă există o interacțiune : pe de o parte, curentul trece prin conductorul electric gazos, iar pe de alta, trecerea acestui curent permite menținerea plasmei ;

— prin unda de șoc, detonații, explozii, unele aprinderi bruște, explozii atomice ;

— prin acțiunea cîmpurilor magnetice, electrice sau electromagnetice de înaltă frecvență prin gaze. Accelerarea ionizării gazului se poate realiza prin introducerea unor substanțe ușor ionizabile (compuși ai metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase) în mediul gazos încălzit.

În prezent, metoda cea mai utilizată în tehnică pentru obținerea plasmei este cea cu ajutorul arcului electric.

Un arc electric se formează ca rezultat al trecerii unui curent electric între doi electrozi printr-un gaz, cu condiția ca mărimea și continuitatea curentului să fie menținute de înseși procesele fizice ce au loc în arc. În cazul unui arc cu termoionizare, un catod de grafit sau de wolfram încălzit poate emite electroni prin fenomenul de termoemisie. Într-un astfel de arc, electronii emiși de catod și accelerați de cîmpul electric își măresc energia prin ciocnire cu alte particule ; o parte din această energie este cedată moleculelor de gaz ridicîndu-le temperatura. Datorită ciocnirii, moleculele de gaz pierd electronii și devin ioni pozitivi, traversînd spațiul arcului în sens opus față de cel al electronilor. La ciocnirea cu catodul, ionii cedează o mare parte din energia lor, menținîndu-se în felul acesta temperatura necesară emisiei continue de electroni.

Din fig. 8.28 reprezentînd variația tensiunii arcului funcție de curent se remarcă faptul că arcul electric nu se comportă după legea lui Ohm ; la o creștere a curentului, tensiunea scade la început, rămîne apoi constantă și crește ușor la valori foarte mari ale intensității curentului. Scăderea inițială a tensiunii arcului are loc din cauza creșterii secțiunii conducătoare a coloanei arcului și a ridicării temperaturii, respectiv a conductivității electrice, trecerea curentului realizîndu-se la o cădere de tensiune mai mică.

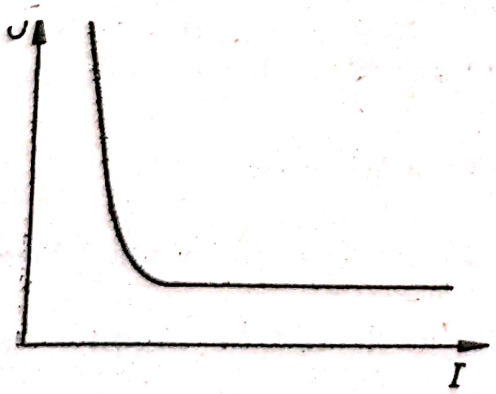


Fig. 8.28. Variația tensiunii arcului electric funcție de curent.

Scanned with OKEN Scanner

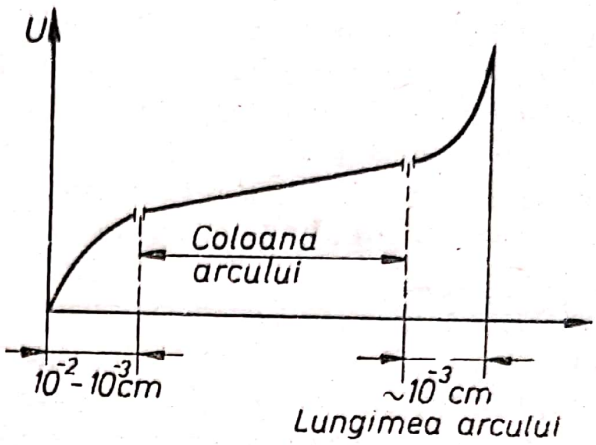


Fig. 8.29. Variaţia tensiunii pe lungimea arcului.

Din fig. 8.29 în care s-a reprezentat variaţia tensiunii curentului pe lungimea arcului, se observă existenţa a trei zone cu gradienţi de tensiuni diferite :

— zona căderii catodice ;
— coloana arcului ;
— zona căderii anodice.

Prin coloana arcului sau plasma arcului se înţelege cea mai mare parte din arc, care constă dintr-un gaz la temperatură înaltă în care curentul este transportat de electroni şi ioni proveniţi din ionizarea termică a gazului. În regiunea foarte apropiată de electrozi gazul nu este menţinut la temperatură înaltă un timp mai îndelungat din cauza efectului de răcire provocat de capetele electrozilor. Menţinerea curentului la o valoare corespunzătoare temperaturii înalte a gazului necesită o cădere importantă de tensiune.

În vederea menţinerii arcului electric, între electrozi în coloana arcului trebuie să existe o mişcare orientată a electronilor şi ionilor. Sub influenţa tensiunii electrice aplicate, ionii se îndreaptă spre catod, iar electronii spre anod. Gradientul de tensiune fiind uniform de-a lungul coloanei, densităţile de sarcină pozitivă şi negativă trebuie să fie egale, iar participarea curenţilor de ioni şi electroni trebuie să fie proporţională cu vitezele lor ; viteza electronilor fiind cu mult mai mare decît cea a ionilor, curentul de ioni va reprezenta o fracţiune redusă din curentul total (maxim 1%), deci neglijabilă în raport cu cel furnizat de mişcarea electronilor. Prin urmare, menţinerea arcului depinde de densitatea de electroni şi de secţiunea conducătoare care formează zona de temperatură înaltă.

Coloana arcului preia energia electronilor accelerați în cîmpul electric, care se ciocnesc cu atomii de gaz, mărindu-le temperatura. Deci, energia electronilor este întotdeauna mai mare decît a celorlalte particule din coloană, energie care se acumulează în decursul ciocnirilor foarte dese din cauza valorii mici a drumului liber pe care-l au. Diferenţa între tem-

Scanned with OKEN Scanner

peratura electronilor și temperatura medie a coloanei este însă destul de redusă, pe ansamblu coloana putînd fi considerată în echilibru termic.

Pe baza observațiilor experimentale efectuate s-a constatat existența unui fenomen de scurgere a plasmei de la catod spre anod, independent de poziția arcului. M a c k e r (1955) a măsurat viteza de scurgere a plasmei la arcuri avînd electrozi de grafit, găsind o valoare în jurul cifrei de 350 m/s.

Apariția fenomenului de scurgere a plasmei a fost explicată prin formarea unui cîmp magnetic circular în jurul axei de simetrie a descărcării, ceea ce are ca efect o creștere gazocinetică a presiunii în axa coloanei.

Cunoașterea formei de scurgere a plasmei are o importanță deosebită în studierea posibilității de realizare a unor dispozitive practice de utilizare a ei.

Prin concentrarea plasmei într-un spațiu redus cu o puternică densitate de ionizare a fost posibilă proiectarea unui jet de plasmă de temperatură înaltă și cu viteză mare utilizabil în scopul prelucrării unor piese, efect ce se realizează cu așa-numitele tunuri cu plasmă.

Plasma are aplicații în numeroase domenii : la iluminat, plasmatronul, generatorul magnetodinamic, generatorii de microunde cu plasmă, convertizorii termoionici, motorul ionic și propulsia cu plasmă, reacțiile chimice cu ajutorul plasmei, reacțiile termoionice dirijabile etc.

Scanned with OKEN Scanner

9. COMPOZIȚIA SUBSTANȚELOR CHIMICE

9.1. ANALIZĂ

În capitolele anterioare s-a arătat că substanţele chimice se pot clasifica în două categorii : substanţe simple ale căror molecule sînt formate din atomi de acelaşi fel şi substanţe compuse a căror formulă moleculară conţine atomi diferiţi. Pentru încadrarea unei substanţe în una din categoriile de mai sus, este necesară stabilirea compoziţiei ei, ceea ce implică găsirea unor metode de determinare a elementelor componente atît din punct de vedere calitativ, cît şi cantitativ, altfel spus, efectuarea unor analize chimice.

În acest scop, este necesară obţinerea substanţei de analizat în stare pură, prin operaţii de separare şi purificare a acesteia de celelalte substanţe, cu care este de obicei amestecată. Acest lucru se realizează cu ajutorul uneia sau mai multor metode fizice sau chimice de analiză imediată (cristalizare, distilare fracţionată, centrifugare, difuziune prin pereţi permeabili, cromatografie, dializă etc.).

Analiza chimică cuprinde operaţiile de identificare sau de determinare a compoziţiei chimice a unei substanţe prin intermediul unor reacţii specifice sau ale unor proprietăţi fizico-chimice. Studiul detaliat al metodelor de analiză va face obiectul unui capitol separat.

9.2. FORMULĂ BRUTĂ

În urma efectuării analizei elementare a unei substanţe înţelegînd prin aceasta identificarea elementelor compusului respectiv, se pot scrie cu ajutorul simbolurilor chimice formulele brute sau empirice ale sub-

Scanned with OKEN Scanner

stanței respective. Aceste formule indică numai natura atomilor componenți și raporturile numerice dintre ei, fără a lua în considerație natura legăturilor dintre atomi. Determinarea formulei brute a unei substanțe, atunci cînd se cunoaște compoziția sa elementară % X, % Y... se face în felul următor : se efectuează raporturile $\frac{x}{M_x}$, $\frac{y}{M_y}$, ... în care M_x, M_y.. reprezintă masele atomice ale elementelor componente, iar cîturile obținute se împart la cel mai mic dintre ele. Valorile numerice rezultate din aceste operații indică raportul dintre numărul de atomi de substanță X, Y... care intră în componența compusului de analizat ; este greșit a se interpreta valorile X, Y... obținute ca reprezentînd numărul de atomi din elementele ce intră în compoziția moleculei substanței analizate.

Exemple :

1. Să se determine formula moleculară brută a unei substanțe a cărei compoziție elementară este : 3,66 % H ; 37,81 % P ; și 58,53 % O.

$$\text{H}\ \frac{3,66}{1} = 3,66$$

$$\text{P}\ \frac{37,81}{31} = 1,22$$

$$\text{O}\ \frac{58,53}{16} = 3,66$$

Împărțind toate aceste valori la cea mai mică dintre ele rezultă :

$$\text{H}\ 3,66 : 1,22 = 3$$

$$\text{P}\ 1,22 : 1,22 = 1$$

$$\text{O}\ 3,66 : 1,22 = 3$$

Prin urmare, formula brută a compusului analizat este H_3PO_3.

2. Să se determine formula moleculară brută a compusului format din 78,26 %B și 21,74 % H.

$$\text{B}\ \frac{78,26}{10,8} = 7,25$$

$$\text{H}\ \frac{21,74}{1} = 21,75$$

Prin împărțire

$$B\ \ 7,25 : 7,25 = 1$$

$$\text{H}\ 21,75 : 7,25 = 3$$

Substanța cercetată are formula empirică BH_3, adică raportul dintre numărul atomilor de bor și cel al atomilor de hidrogen din molecula hidrurii de bor este 1 : 3.

Scanned with OKEN Scanner

9.3. FORMULE MOLECULARE

Formula moleculară a unei substanțe indică numărul de atomi de fiecare fel conținuți într-o moleculă. Pentru stabilirea formulei moleculare a unei substanțe este necesar să se cunoască formula brută și masa moleculară a acesteia. Prin urmare, pentru a scrie formula moleculară este necesar să se efectueze analiza elementară a substanței, din rezultatele căreia se stabilește formula brută și apoi să se determine masa ei moleculară prin una din metodele curente (spectometrie de masă, metode bazate pe legile gazelor ideale etc.).

Exemple :

1. În cazul substanței cu formulă brută H_3PO_3 și cu masa moleculară $M = 82$, se constată că efectuînd suma maselor atomice ale elementelor luate în proporțiile indicate (3 + 31 + 48) se obține valoarea 82, ceea ce arată că formula moleculară este aceeași cu formula brută.

2. Pentru substanța a cărei formulă brută este BH_3, valoarea masei moleculare fiind $M = 27,6$, suma maselor atomice ale elementelor cu proporțiile indicate prin formula empirică este $10,8 + 3 = 13,8$; raportul dintre valoarea masei moleculare și valoarea acestei sume fiind $27,6 : 13,8 = 2$, formula moleculară va fi $(BH_3)_2$ sau B_2H_6.

Prin urmare, formula moleculară a unei substanțe coincide cu formula brută sau este un multiplu al acesteia.

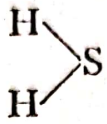
9.4. FORMULE STRUCTURALE. IZOMERIE

Formula moleculară indică numărul de atomi de fiecare fel conținuți într-o moleculă, fără a furniza însă nici o indicație asupra modului de legare a lor în moleculă.

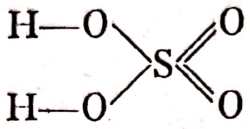
S-a arătat că într-o moleculă atomii ocupă poziții fixe, legăturile dintre ei fiind rigide ; prin urmare, pentru a avea informații complete asupra formulei unei substanțe este necesar a indica pe lîngă numărul atomilor componenți de fiecare fel și pozițiile relative și natura legăturilor care îi unesc, ceea ce înseamnă de fapt a scrie formula de structură a substanței respective. Pentru stabilirea acesteia este necesar, în primul rînd, să se cunoască formula moleculară și valența elementelor componente, iar, în unele cazuri, pentru stabilirea formulei de structură trebuie cunoscute proprietățile fizice și, mai ales, cele chimice ale substanței respective.

Scanned with OKEN Scanner

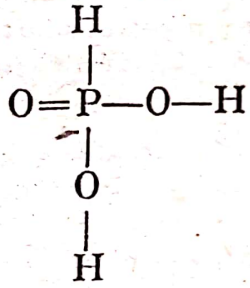
De exemplu, în cazul hidrogenului sulfurat, a cărui formulă moleculară este H_2S, hidrogenul are valența +1, iar sulful —2. Formula sa structurală va fi:



Cunoscînd formula moleculară a acidului sulfuric H_2SO_4 și știind că hidrogenul este monovalent, sulful-hexavalent, iar oxigenul bivalent, se poate scrie formula structurală a acestuia:



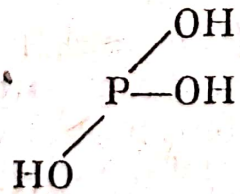
Spectrul în infraroșu al acidului fosforos conține o bandă de absorbție între 2 300 și 2 400 cm^{-1}, datorită unei vibrații de întindere a unei legături P—H, ceea ce indică o formulă de structură de tipul:



Pe de altă parte, însă, reacțiile de obținere ale acidului fosforos prin hidroliza triclorurii de fosfor

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow P(OH)_3 + 3HCl$$

indică o formulă de tipul



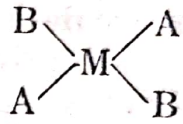
Prin urmare, acidul fosforos se comportă ca și cum ar avea două formule de structură diferite în cursul diverselor reacții.

Substanțele ale căror formule moleculare sînt identice, dar care au formule structurale diferite se numesc izomeri (izomeros (grec) = compus din părți egale).

Scanned with OKEN Scanner

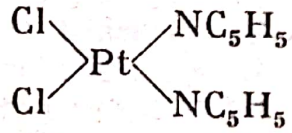
9.4.1. Tipuri de izomerie

Izomerie sterică. În cazul complecşilor de tipul MA_2B_2 de simetrie planpatratică, avînd aşezaţi cîte două perechi diferite de liganzi în jurul atomului central, sînt posibile două moduri de aranjare sterică :



Substanţa a cărei formulă de structură cuprinde liganzii de acelaşi fel aşezaţi de o parte a atomului central, deci formînd o moleculă asimetrică este izomerul *cis*, iar substanţa în care liganzii sînt aşezaţi alternativ în jurul atomului central, avînd prin urmare o moleculă simetrică se numeşte izomer *trans*.

Exemplu :

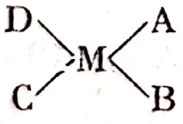


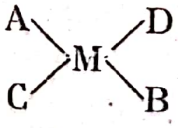
izomer *cis*

izomer *trans*

Acest tip de izomerie este cunoscut sub numele de izomerie geometrică, existenţa practică a celor doi izomeri fiind confirmată de proprietăţile fizice şi chimice.

Izomeria geometrică se manifestă şi în cazul complecşilor plan-patratici de tip MABCD pentru care sînt posibile formulele de structură :





Un exemplu de acest gen îl constituie substanţa a cărei formulă moleculară este $[Pt(NH_2OH)\,(NH_3)\,(NC_5H_5)\,(NO)]$, $[PtCl_4]$.

La complecşii octaedrici posibilităţile de izomerie geometrică sînt mai multe ; din categoria acestora, cei mai răspîndiţi sînt cei de tipul MA_4B_2 (ex : izomerii *cis* şi *trans* ai ionului $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

S-a arătat mai înainte că există anumite substanţe care, atunci cînd sînt străbătute de lumina polarizată, au proprietatea de a roti planul de

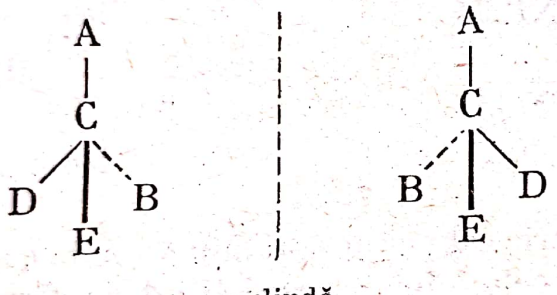
polarizare, substanţe numite optic active ; una dintre ele este dextrogiră (roteşte planul luminii polarizate cu un unghi α spre dreapta), iar cealaltă levogiră (roteşte planul luminii polarizate cu acelaşi unghi α, dar spre stînga).

L. Pasteur (1848) a arătat că sînt optic active doar acele substanţe care au structură asimetrică (molecula lor nu are nici plan, nici centru de simetrie).

Asimetria moleculară cea mai răspîndită este cea datorită unui atom de carbon asimetric, prin aceasta înţelegîndu-se un atom de carbon de care sînt legaţi patru atomi sau patru grupe de atomi diferiţi C-ABDE, motiv pentru care activitatea optică se întîlneşte mai ales în cazul substanţelor organice.

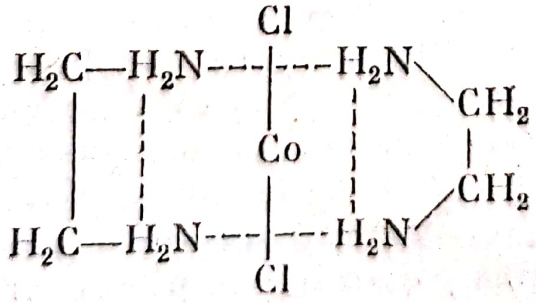
Aceste molecule asimetrice pot exista în două forme optic active numite izomeri optici, antipozi optici sau enantiomeri, care nu sînt superpozabile, dar au toate proprietăţile fizice şi chimice identice, diferenţiindu-se doar prin puterea rotatorie.

În cazul unui compus de forma C-ABDE, cei doi enantiomeri se reprezintă astfel :



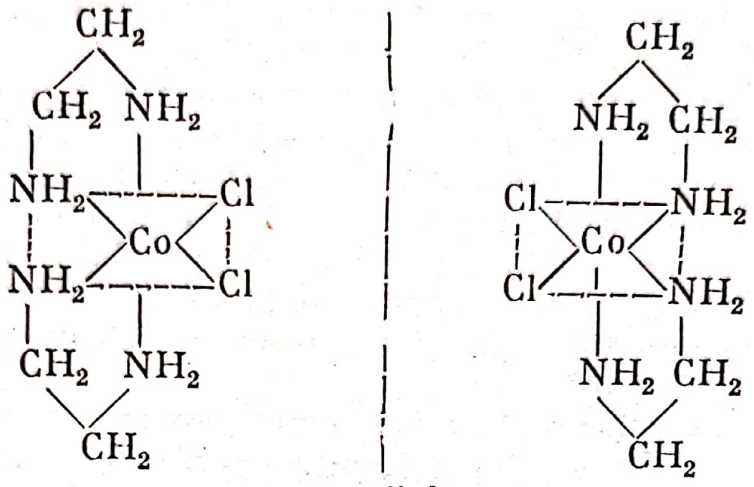
Un exemplu de astfel de substanţă îl constituie acidul fluor-clor-brom acetic FClBrC—COOH. Izomeria optică a fost pusă în evidenţă şi în cazul unor compuşi cu liganzi chelatici de tipul etilen-diaminei $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$.

Complexul avînd formula moleculară $[Co(H_2N—CH_2—CH_2—NH_2)_2Cl_2]Cl$ există sub forma a doi izomeri : izomerul *trans*



Scanned with OKEN Scanner

simetric, deci inactiv din punct de vedere optic și izomerul *cis* care datorită asimetriei, există sub forma celor doi enantiomeri — levogir și dextogir.



Prin amestecarea a doi enantiomeri în părți egale, acțiunea rotatorie contrară asupra planului luminii polarizate se compensează, rezultînd un produs optic inactiv numit racemic.

Izomerie de hidratare. Prin fierbere cu un adaos mic de clorură cromoasă, clorura cromică anhidră se transformă într-o soluție din care cristalizează cristale verzi închise de clorură cromică, avînd formula empirică $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. În condiții puțin diferite se obține o sare violetă sau în alte condiții o sare verde deschis, ambele avînd însă aceeași formulă empirică și moleculară. În funcție de conductivitatea electrică a celor trei soluții, precum și în funcție de numărul ionilor de clor precipitați cu ioni de argint, s-a ajuns la concluzia că cele trei săruri de culori diferite sînt izomeri de hidratare, caracterizați prin aceeași formulă brută, dar diferind prin formulele moleculare, după cum urmează :

$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ — verde închis
$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ — verde deschis
$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ — violet

Izomeria de ionizare. Izomeria de ionizare a unei substanțe este similară celei de hidratare, putînd fi pusă în evidență de comportarea chimică diferită a celor doi izomeri, datorită faptului că substanța respectivă în soluție formează ioni diferiți. Un exemplu de astfel de izomerie îl constituie compușii corespunzători formulei $CoBrSO_4(NH_3)_5$, unul dintre ei fiind violet închis, avînd ionizată grupa SO_4^{2-} (precipită prin tratare cu $BaCl_2$, dar nu reacționează cu $AgNO_3$) deci formula structurală corespunzătoare este $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, iar celălalt, roșu-violet, obținut prin tratarea primului izomer, cu acid sulfuric și acid bromhidric, are ionizat

radicalul Br^- (dă reacție pozitivă în cazul precipitației cu $AgNO_3$, dar negativă cu $BaCl_2$) formula sa structurală fiind $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$.

Izomeria de legătură. În cazul liganzilor poliatomici, există posibilitatea ca atomul metalic să poată fi legat în două moduri diferite, generîndu-se așa-numitul izomer de legătură. Spre exemplu, ionul NO_2^- poate coordina metalul fie prin atomul de azot MNO_2 — formînd nitrocomplecși (ex. $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ — galben brun), fie prin unul din atomii de oxigen — M—ONO — generînd nitrito-complecșii (ex: $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ — roșu), transformîndu-se prin încălzire în izomerul nitro-complex. Similar, în cazul ionului SCN^- coordinarea metalului se poate face prin atomul de sulf M—SCN — tiocianatocomplecși sau prin cel de azot — M—NCS — izotiocianatocomplecși (ex: izomerii) $\{Pt[As(C_6H_5)_3]_2(SCN)_2\}$ și $\{Pt[As(C_6H_5)_3]_2(NCS)_2\}$.

Izomeria de coordinare. În cazul compușilor în care atît anionul cît și cationul sînt complecși, iau naștere izomeri care se individualizează prin proprietățile lor diferite. În cazul compusului cu formula moleculară $CoCr(NH_3)_6(CN)_6$, posibilitățile diferite de obținere indică existența sa în două forme izomere de coordinație:

$$[Co(NH_3)_2]Cl_3 + K_3[Cr(CN)_6] \; [Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6] + 3KCl$$

$$[Cr(NH_3)_2]Cl_3 + K_3[Co(CN)_6] \; [Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6] + 3KCl$$

Tautomeria. Prin tautomerie se înțeleg două forme izomere în echilibru, substanța avînd posibilitatea de a reacționa ca și cum ar avea două structuri diferite. Un exemplu de manifestare a fenomenului de tautomerie îl reprezintă acidul fosforos.

Astfel, obținerea lui prin hidroliza clorurii de fosfor sugerează o formulă de forma:

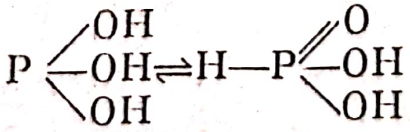
$$PCl_3 + 3HOH \rightarrow P(OH)_3 + 3HCl$$

Prin tratarea triclorurii cu alcooli, în anumite condiții, se obțin esteri, care au o formulă structurală deosebită de prima — respectiv 3 O legați de fosfor

$$PCl_3 + CH_3OH \rightarrow P(OCH_3)_3 + 3HCl$$

Prin hidroliza unei grupe OCH_3 se obține un dimetilfosfit de forma $HP(OCH_3)_2$.

Acidul fosforos reacționează ca și cum ar avea două structuri diferite:



Așa cum se poate deci observa, aceste formule structurale se deosebesc prin poziția unui hidrogen (proton) și a unei perechi de electroni. Acest tip de izomerie se întîlnește frecvent în chimia organică.

Scanned with OKEN Scanner

10. SOLUȚII. SISTEME DISPERSE

10.1. SOLUȚII. SOLUBILITATE

Înainte de a intra în detaliile problemei soluțiilor, este util să definim două din noțiunile mai des uzitate, în cele ce urmează :

Este vorba de noțiunile *sistem* și *fază*.

Sistemul în accepția de față *constituie o regiune bine delimitată în spațiu, în care se găsește o substanță în condiții determinate de temperatură, presiune, volum* etc.

Faza, la rîndul ei, *constituie o porțiune omogenă dintr-un sistem, despărțită de alte faze prin suprafețe, în dreptul cărora are loc o variație bruscă a proprietăților*. Un sistem poate fi constituit din mai multe faze — solidă, lichidă, gazoasă.

Prin punerea în contact direct a două substanțe pure care nu interacționează chimic se constată că în afara fenomenelor de egalizare a temperaturii și a presiunii lor, se produce o întrepătrundere a moleculelor unei substanțe printre moleculele celeilalte, generînd un amestec format din două componente. În cazul unei repartizări uniforme a moleculelor celor două substanțe, luate în proporții comparabile în volumul respectiv, amestecul realizat este un amestec omogen.

Amestecul omogen constituit din două sau mai multe substanțe, dar formînd o singură fază, poartă numele de soluție. Cu toate că în conformitate cu definiția dată pot exista atît soluții lichide, cît și solide și gazoase, în mod curent se folosește termenul de soluție pentru amestecurile omogene lichide la care proporția componenților este mult diferită.

Componentele unei soluții sînt : dizolvantul sau solventul, care este un lichid a cărui proporție este mult superioară celui de-al doilea component și *substanța dizolvată* sau *solvatul* care poate fi în stare gazoasă, lichidă sau solidă.

Scanned with OKEN Scanner

Proporția dintre cantitatea de substanțe dizolvate și cantitatea de solvent ce formează o soluție se definesc prin intermediul termenului de *concentrația soluției.*

Exprimarea concentrației soluțiilor se poate realiza în mai multe moduri: (prin valorile cantităților absolute ale componenților date în unități de greutate, de volum sau în număr de moli sau prin cantitățile relative ale componenților în fracții sau procente de greutate, de volum sau procente molare).

Exprimările curente ale concentrației unei soluții în funcție de cantitățile absolute ale componenților sînt:

— *numărul de grame* de substanță dizolvată *în 100 g de soluție* sau în 1 l de soluție;

— *numărul de moli de substanțe* conținut în 1 l de soluție — numită *concentrație molară* sau *molaritate* exprimînd concentrația unei soluții în funcție de molaritatea ei; se deosebesc soluții molare — m, dublu molare — 2m, triplu molare — 3m, decimolare $\frac{m}{10}$, centimolare — $\frac{m}{100}$, milimolare — $\frac{m}{1\,000}$ etc.;

— *numărul de moli de substanță dizolvată în 1 000 g dizolvant* — purtînd numele de *concentrație molală sau molalitate:*

— *numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată în 1 l de soluție denumită normalitate* — n.

Prin *fracția molară* x_i moli ai unui component dizolvat într-o soluție avînd n moli se înțelege *raportul:*

$$x_i = \frac{n_i}{n}. \tag{10.1}$$

Deoarece în majoritatea cazurilor soluțiile sînt compuse din n_1 moli de substanță dizolvată și n_2 moli de dizolvant, fracția molară x_1 a substanței are valoarea:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}. \tag{10.2}$$

Suma fracțiilor molare ale soluțiilor este egală cu unitatea.

$$\Sigma x_1 = 1. \tag{10.3}$$

Dizolvînd progresiv diferite cantități dintr-o substanță într-o anumită cantitate de solvent, aflată la o temperatură dată, procesul de dizolvare se petrece pînă la un anumit moment cînd soluția devine *saturată;* dacă se continuă a se adăuga substanță se constată că aceasta rămîne nedizolvată, stabilindu-se un echilibru între substanța solidă din soluție și soluția respectivă, echilibru dependent de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea concentrației soluției saturate este funcție atît de natura solventului și solvatului, cît și de temperatură.

La concentrații foarte mici ale soluțiilor, caz în care poate fi aplicată legea lui Henry, între temperatura de vaporizare — T_v — a solventului lichid și concentrația molară a substanței dizolvate în soluție — m — există relația :

$$\Delta T_v = \frac{2I^2}{C_v} \text{m}, \qquad (10.4)$$

în care C_v este căldura molară de vaporizare a solventului.

Temperatura de solidificare a unei soluții — ΔT_s — se poate calcula după o formulă similară :

$$\Delta T_s = \frac{2I^2}{C_t} \text{m}, \qquad (10.5)$$

în care C_t este căldura latentă de topire a solventului.

La introducerea unei substanțe solide solubile într-un solvent, moleculele solventului acționează asupra rețelei moleculare sau ionice a substanței solide, ceea ce are ca efect răspîndirea lor printre moleculele solventului.

Numărul moleculelor sau ionilor desprinși în unitatea de timp de pe suprafața rețelei cristaline introduse în solvent se numește *viteză de dizolvare :* cu cît aceasta este mai mare, cu atît intensitatea procesului de dizolvare se mărește.

În funcție de solubilitatea lor în diferiți solvenți în aceleași condiții de temperatură, *substanțele solide pot fi ușor solubile, greu solubile* sau *practic insolubile.*

Solubilitatea unei substanțe solide este funcție de natura solventului. S-a constatat că procesul de dizolvare a unei substanțe la o temperatură dată are loc cu o intensitate cu atît mai mare, cu cît între dizolvat și dizolvant există o asemănare mai mare din punct de vedere chimic, ceea ce a dus la concluzia că dizolvarea nu este un proces pur fizic, ci în cursul său se formează o serie de legături între moleculele dizolvantului și cele ale dizolvatului.

În cazul cristalelor cu rețele moleculare (ex., parafina, naftalina) care sînt solubile în solvenți organici (benzină, benzen) atît forțele de rețea, cît și forțele de solvatare sînt legături de tip van der Waals, în procesul de solvatare jucînd un rol important și tendința de expansiune în tot spațiul disponibil al moleculelor solidului ; la dizolvarea cristalelor cu rețele ionice (ex., sărurile) compensarea forțelor electrostatice din rețeaua cristalină solidă se face de către forțele ioni-dipoli ce iau naștere între acești ioni și moleculele solventului (ex., apa) care, pentru ca procesul de dizolvare să aibă loc, trebuie să aibă caracter de dipoli electrici.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea substanţelor ionice este deci funcţie de raportul dintre tăria forţelor electrostatice din interiorul cristalului şi forţele de solvatare ion-dipol, procesul de dizolvare decurgînd cu o intensitate cu atît mai mare cu cît acest raport este mai mic.

Cristalele cu reţelele atomice (formele alotropice ale carbonului, metalele) ai căror atomi sînt legaţi prin forţe de natură covalentă sînt prea puternice pentru ca să poată fi rupte de vreun dizolvant, din care cauză aceste substanţe sînt insolubile în orice solvent.

Din cele arătate rezultă că soluţiile au proprietăţi noi comparativ cu cele două substanţe componente în stare pură.

Proprietatea unei substanţe lichide de a se dizolva în altă substanţă lichidă se numeşte miscibilitate, amestecul obţinut numindu-se şi în acest caz tot soluţie.

10.2. SISTEME DISPERSE

S-a arătat că în cazul soluţiilor, moleculele sau ionii substanţei dizolvate sînt distribuiţi între ionii sau moleculele solventului astfel încît nu se mai pot distinge cele două tipuri de molecule. În cazul substanţelor ale căror molecule sau ioni au dimensiuni foarte mari, întrepătrunderea lor printre moleculele solventului devine mult mai dificilă, difuzia moleculelor substanţei dizolvate avînd loc mai greu decît cea a moleculelor solventului. În acest caz nu se poate face o distincţie între cele două tipuri de molecule prin observaţie directă la microscop sau prin filtrare prin filtre obişnuite, însă încercînd să se treacă amestecul dizolvat — solvent printr-o membrană se constată că nu are loc fenomenul de dializă (străbaterea membranei) ca în cazul soluţiilor obişnuite. Aceste tipuri de sisteme de substanţe au fost numite de G r a h a m (1861) *soluţii coloide* de la cuvîntul kolla = clei (grec). Altă denumire sub care sînt cunoscute soluţiile coloidale este aceea de dispersii. *O soluţie coloidală este formată din mediul dispergent* — similarul solventului în cazul soluţiilor obişnuite şi *din faza dispersă* — corespunzînd substanţei dizolvate.

În principiu, orice substanţă poate fi adusă în stare coloidală în anumite condiţii legate de natura fazei disperse şi a mediului dispergent, astfel încît să nu fie posibilă desfăşurarea procesului de solubilizare şi de dimensiunile particulelor fazei disperse.

Diametrul particulelor coloidale este cuprins între 50 şi 2 000 Å, deci suprafaţa de contact fază dispersă — mediu dispergent este deosebit de mare, favorizînd desfăşurarea fenomenelor interfaciale.

Scanned with OKEN Scanner

Stabilitatea sistemelor coloidale se datorește în primul rînd forțelor de respingere care iau naștere între particulele coloidale încărcate cu ioni de același semn.

Semnul sarcinii electrice este determinat de natura fazei disperse și a mediului dispergent. Astfel, în apă, particulele coloidale ale hidroxizilor de fier, aluminiu, cadmiu, crom, ale oxizilor de ceriu și titan și ale coloranților bazici se încarcă negativ, în timp ce, cele de aur, argint, platină, sulf, sulfură arsenioasă, sulfură stibioasă, bioxid de siliciu și staniu, amidon, coloranți acizi iau semnul pozitiv.

Cauza care determină fenomenul de încărcare electrică a particulelor coloide este funcție de natura și dimensiunile acestora. În cazul coloizilor metalici are loc fenomenul de adsorbție a ionilor din soluție ; prin fenomenul invers, de desorbție a ionilor, particulele coloidale își pierd sarcina, sistemul dispers devenind instabil și avînd loc aglomerarea și depunerea particulelor — proces cunoscut sub numele de coagulare. Coagularea unui sistem coloidal se poate realiza prin adăugarea unui electrolit ai cărui ioni să neutralizeze sarcinile ionice ale ionilor adsorbiți.

Fenomenul invers coagulării, prin care precipitatele de $Al(OH)_3$ sau $Fe(OH)_3$ slab ionizate se dizolvă coloid, poartă numele de peptizare ; acesta se obține prin spălarea cu apă a precipitatului, ceea ce are ca efect îndepărtarea ionilor de electroliți adsorbiți de precipitat, care neutralizează sarcinile lor electrice pozitive.

În cazul sistemelor coloidale a căror fază dispersă este alcătuită din molecule extrem de mari numite macromolecule conținînd grupe bazice NH_2, în soluții acide, acestea trec în ioni NH_3^+, macromolecula comportîndu-se ca un cation enorm, în timp ce macromoleculele conținînd grupe acide — COOH în soluții bazice, se ionizează sub forma COO^-, particula dizolvîndu-se coloidal sub formă de anion. În cazul macromoleculelor proteinelor care conțin atît grupe acide cît și bazice, acestea pot fi aduse sub formă coloidală, atît în soluții bazice, cît și în soluții acide.

Cînd concentrația de acid sau bază din soluție este de natură să genereze un număr egal de grupe COO^- și NH_3^+ în fiecare macromoleculă se atinge punctul izoelectric, caracterizat de o solubilitate minimă a macromoleculelor.

Prin trecerea unui curent printr-o suspensie coloidală, particulele electrice migrează către electrodul de semn contrar, avînd loc o depunere a fazei disperse, fenomen cunoscut sub numele de electroforeză.

Prin separarea fazei disperse amorfe dintr-un sistem coloidal se obține așa-numitul gel.

Prin urmare, sistemele coloidale se situează la granița dintre soluții (sisteme omogene) și suspensii (sisteme eteogene) la care particulele sînt suficient de mari pentru a fi vizibile cu ochiul liber sau la microscop și sînt reținute de filtrele de hîrtie de filtru obișnuită.

Scanned with OKEN Scanner

În funcție de starea de agregare a mediului dispergent și a fazei disperse, sistemele coloidale sînt cunoscute sub denumiri specifice.

Astfel, în cazul în care mediul dispergent este gazos, iar faza dispersă este lichidă, sistemul se numește *ceață*, iar cînd faza dispersă este solidă — poartă numele de *praf*, *fum*, *aerosol* sau *spumă solidă* ; pentru sistemele ale căror medii dispergente sînt lichide, funcție de natura fazei disperse gazoasă, lichidă sau solidă — sistemul va purta denumirea de *spumă*, *emulsie* și *respectiv aerosol* (hidrosoli, organosoli).

În funcție de caracteristicile lor și de modalitățile de obținere, coloizii se împart în trei categorii : *coloizi de suspensie*, *coloizi macromoleculari* și *coloizi de asociere*.

Coloizii de suspensie sau suspensoizii se obțin fie prin dispersia prin mijloace mecanice sau electrice a fazei disperse în mediul dispergent, fie prin coagularea soluțiilor adevărate prin procedee de precipitare, procesul conducîndu-se astfel încît faza dispersă să nu depășească dimensiunile particulelor coloide, pentru a nu se obține suspensii. Din această categorie fac parte mulți coloizi metalici și sulfuri metalice ; particulele coloidale nu se leagă în nici un fel de solvenți, purtînd numele de coloizi liofobi.

Macromoleculele multor compuși organici din cele mai variate clase — cauciuc, polistiren, polietena, amidon, unele varietăți de celuloză, policlorură de vinil, proteine — au dimensiunile particulelor coloide, soluțiile lor avînd multe proprietăți similare dispersiilor coloide, printre care și aceea de a nu dializa. Cu toate acestea, compușii macromoleculari sînt solubili în aceiași solvenți cu compușii cu structură similară, dar ale căror molecule au dimensiuni mai mici ; spre exemplu, amidonul, conținînd grupe OH este parțial solubil în apă, cu care formează legături de hidrogen ; proteinele despre care s-a arătat că au în macromoleculă atît grupe COOH cît și NH_2 sînt solubile în apă care ionizează și solvatează astfel de grupe, iar polistirenul și cauciucul — derivați ai hidrocarburilor — sînt parțial solubile în benzen. Prin urmare, forțele ce intervin în formarea acestor soluții sînt similare celor care apar în procesul de solubilizare al ionilor și moleculelor de dimensiuni obișnuite care formează soluții adevărate. În cazul coloizilor macromoleculelor are loc un proces de solvatare a particulelor, aceștia fiind deci coloizi liofili.

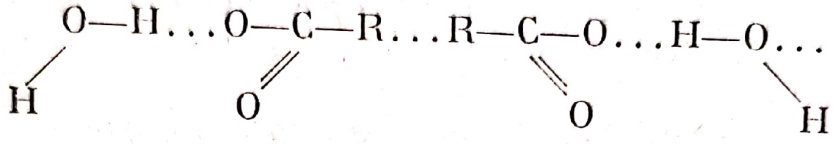
Datorită apariției unor forțe slabe de atracție (de tip van der Waals sau prin legături de hidrogen) între un număr mare de molecule de dimensiuni normale iau naștere *coloizi de asociere*. Apariția acestor asocieri de molecule, în medii în care sînt insolubile, generează micelii ; din categoria coloizilor micelari fac parte hidroxidul feric și hidroxidul de aluminiu ale căror molecule se asociază între ele prin legături de hidrogen.

Săpunurile, sărurile de sodiu ale unor acizi organici (acid stearic, acid palmitic) a căror structură este redată de formula generală $RCOO^-Na^+$

Scanned with OKEN Scanner

au posibilitatea de a se dizolva în soluții foarte diluate sub formă de anioni și cationi individuali. Moleculele de săpun se acumulează la suprafața apei, cu grupele COO^- hidrofile spre apă și celelalte grupe hidrofobe, către exterior.

În soluții mai concentrate săpunurile formează așa-numitele cristale lichide în care radicalii R se asociază în straturi paralele prin forțe van der Waals, formîndu-se o stratificație verticală de forma :



Sistemele disperse coloidale prezintă un deosebit interes atît de ordin teoretic cît și practic, în prezent fiind constituită ca o disciplină separată chimia coloidală.

10.3. LEGEA FAZELOR

Legea sau regula fazelor, dedusă termodinamic de G i b b s (1876) se folosește pentru a explica variația unui sistem, înțelegîndu-se prin aceasta schimbările de stare și deplasarea echilibrului fazelor sistemului.

Gazele fiind perfect miscibile nu pot forma decît o singură fază, în timp ce amestecurile lichid-lichid, solid-solid și lichid-solid formează mai multe faze.

Numărul speciilor moleculare de concentrații variabile din care este constituit sistemul reprezintă numărul de componenți ai acestuia. Astfel, sistemul gheață-apă-vapori are un singur component — apa. Soluțiile electroliților cu apă, deși conțin ioni, sînt sisteme bicomponente apă — electrolit, iar sistemele în care au loc reacții chimice de forma :

$$\text{solid} \rightarrow \text{solid} + \text{gaz} \qquad (10.6)$$

de exemplu :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad (10.7)$$

se consideră bicomponente — (solid-gaze) (în exemplu CaO și CO_2), constituite din trei faze ($CaCO_3$, CaO și CO_2).

Funcție de numărul componenților unui sistem și de numărul fazelor acestuia, sistemele se clasifică în :

— sisteme omogene avînd un singur component și o singură fază, în care nu se produc decît fenomene fizice ;

Scanned with OKEN Scanner

— sisteme omogene fizic și eterogene chimic, alcătuite dintr-o fază dar avînd mai mulți componenți, în care se produc fenomene fizice și chimice fără modificări de fază (ex. : soluțiile, amestecurile de gaze) ;

— sisteme eterogene fizic, dar omogene chimic, care sînt formate din mai mulți componenți ce alcătuiesc o singură fază în care au loc fenomene fizice și tranziții de fază (ex. : sistemul apă-gheață-vapori, sistemul sulf rombic-sulf monoclinic-sulf vapori) ;

— sisteme eterogene fizic și chimic compuse din mai mulți componenți și mai multe faze, în care procesele chimice se pot desfășura la nivelul oricărei faze.

Prin grad de libertate al unui sistem se înțelege numărul parametrilor variabili — presiune, temperatură, concentrație — care trebuie precizați pentru a se asigura completa definire și stabilitate a sistemului ; numărul gradelor de libertate crește cu numărul componenților.

Legea fazelor arată că numărul gradelor de libertate — L — ale unui sistem este egal cu diferența dintre suma formată din numărul componenților săi — C și numărul variabilelor intensive (presiune, temperatură, forțe electrice, magnetice etc.) n — și numărul fazelor sistemului — F.

$$L = C + n - F. \tag{10.8}$$

Întrucît, în majoritatea cazurilor numărul variabilelor intensive se reduce la presiune și temperatură, deci $n = 2$, formula (10.8) ia forma :

$$L = C + 2 - F. \tag{10.9}$$

Legea fazelor stabilește numărul maxim de variabile independente necesar asigurării stabilității sistemului la același număr de faze. În cazul sistemelor monocomponente monofazice, numărul gradelor de libertate va fi:

$$L = 1 + 2 - 1 = 2. \tag{10.10}$$

Prin urmare, un sistem alcătuit dintr-un component și o fază este bivariant, reprezentarea sa grafică (fig. 10.1) fiind o suprafață. Pentru

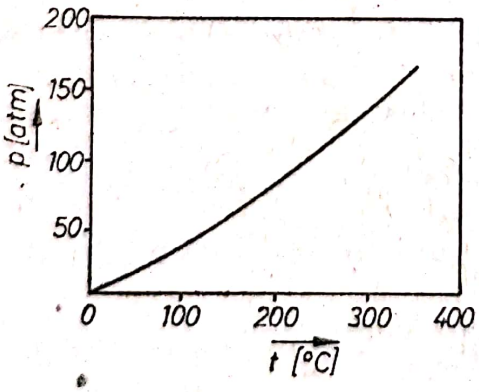
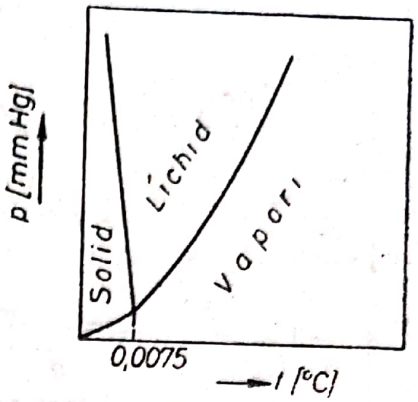


Fig. 10.1. Sistem bivariant alcătuit dintr-un component și o fază.

Fig. 10.2. Diagrama de echilibru a sistemului gheață-apă-vapori.



ca un sistem monocomponent să fie invariant $L = 0$, este necesar ca să fie trifazic :

$$L = 1 + 2 - 3 = 0. \qquad (10.11)$$

sistemul fiind caracterizat de un punct triplu în care coexistă cele trei faze.

Un astfel de sistem monocomponent invariant este cel alcătuit din fazele gheață-apă-vapori prezentat în fig. 10.2.

Înlocuind în ecuația Clausius-Clapeyron

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H_t}.$$

Valorile temperaturii $T = 273°K$, volumului molar al apei lichide $V_l = 0{,}0180$ l și al apei solide $V_s = 0{,}0196$ l și valoarea entalpiei $\Delta H_t = 1\,427{,}4$ cal/mol $= 5{,}9814$ l atm/mol, se obține :

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}0076 \text{ grd/atm}.$$

Diagrama de echilibru a sulfului (fig. 10.3) este formată din patru faze : faza solidă rombică, faza solidă monoclinică, faza lichidă și faza gazoasă.

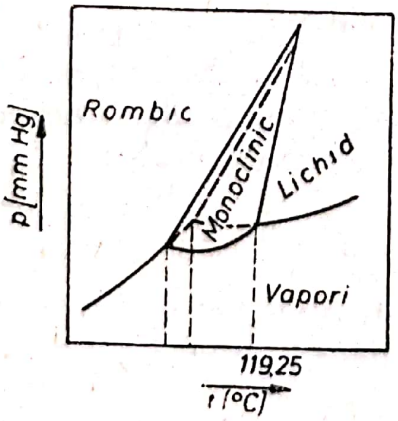


Fig. 10.3. Diagrama de echilibru a sulfului.

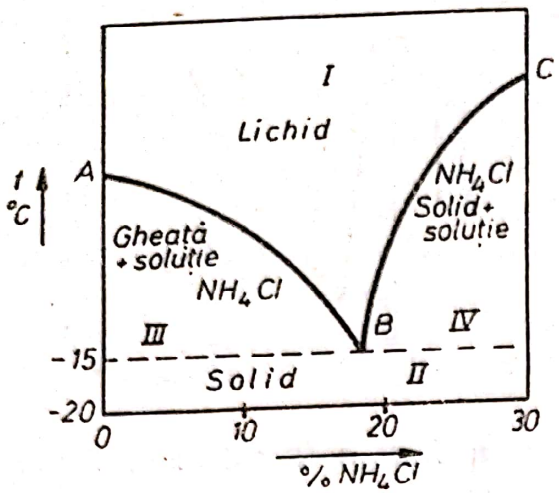


Fig. 10.4. Diagrama de echilibru a sistemului apă-NH_4Cl.

Cele două forme cristaline numite forme enantiotrope trec reversibil una în cealaltă la temperatura de transformare, la presiuni de peste 1 290 atm, sulful devenind monotrop-rombic.

Sistemele bicomponente se pot găsi în echilibru prin coexistența fazelor lichid-vapori, solid-lichid sau solid-vapori. Echilibrul este influențat de miscibilitatea componenților, în fiecare fază deosebindu-se trei cazuri :

— cei doi componenți nu formează combinații ionice și nici soluții solide ;

— între cei doi componenți se generează compuși chimici ;

— cei doi componenți dau naștere la soluții solide.

În fig. 10.4 este reprezentată diagrama de echilibru a sistemului apă-NH_4Cl.

În domeniul *I* — în care se găsește soluția lichidă numărul gradelor de libertate este

$$L = 2 + 2 - 1 = 3.$$

În zona *II* se găsește tot o singură fază — soluția solidă și doi componenți — astfel încît prin aplicarea regulii fazelor rezultă :

$$L = 2 + 2 - 1 = 3.$$

În domeniul *III* cei doi compuși formează două faze — gheață și soluție de NH_4Cl de diferite concentrații — numărul gradelor de libertate fiind :

$$L = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Similar în zona *IV* se află două faze : NH_4Cl solid și soluții de NH_4Cl de diferite concentrații ; aplicînd regula fazelor se obține :

$$L = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Scanned with OKEN Scanner

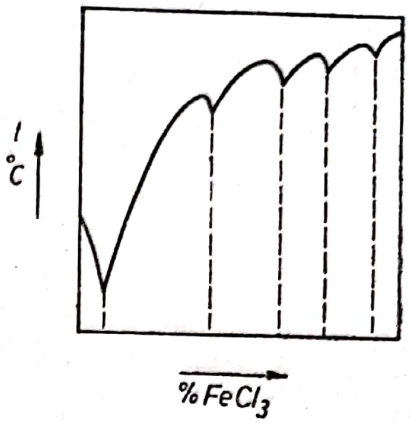


Fig. 10.5. Diagrama de echilibru a sistemului apă-$FeCl_3$.

În cazul în care sistemul este menținut la presiune constantă, numărul gradelor de libertate se reduce cu unu, astfel încît numărul gradelor de libertate pentru domeniile *I* și *II* devine 2, iar pentru zonele *III* și *IV* se reduce la 1.

În punctul *B* există trei faze solid-gheață, solid-NH_4Cl și soluție NH_4Cl-apă, deci — în condiții izobare — numărul gradelor de libertate în acest punct are valoarea

$$L = 2 + 1 - 3 = 0.$$

Punctul *B* se numește eutectic și este caracterizat de o compoziție constantă a sistemului.

Sistemul $FeCl_3$-apă formează patru tipuri de combinații chimice deci are cinci eutectice (fig. 10.5).

Pentru o mai ușoară explicare se va considera diagrama de fază a unui sistem ai cărui componenți formează un singur compus chimic (fig. 10.6).

Sistemul format din componentele *A* și *B* formează compusul A_mB_n sistemul fiind caracterizat de două puncte eutectice E_1 și E_2. Se aplică legea fazelor în condiții izobare pentru fiecare domeniu al diagramei.

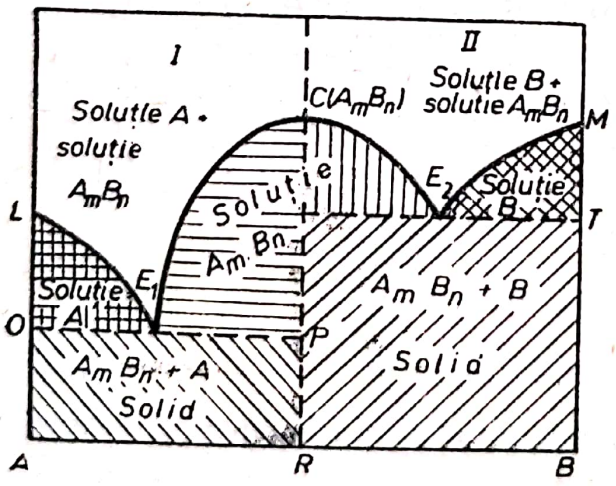


Fig. 10.6. Diagrama de echilibru a unui sistem de componenți care formează un compus chimic.

— pentru zona I — unde coexistă soluție A și soluție A_mB_n $C = 2$ $F = 1$

$$L = 2 + 1 - 1 = 2.$$

— pentru zona II — formată din soluție B și soluție A_mB_n $C = 2$ $F = 1$

$$L = 2 + 1 - 1 = 2.$$

— pentru domeniul LOE_1 — alcătuit din solid A și soluție A_mB_n și $AC = 2$, $F = 2$

$$L = 2 + 1 - 2 = 1$$

— pentru zona F_2MT — în care se găsesc solide B soluție A_mB_n și soluție $BC = 2$, $F = 2$

$$L = 2 + 1 - 2 = 1$$

— pentru domeniul $OPRA$ format din solid A_mB_n și solid A — $C = 2$, $F = 1$

$$L = 2 + 1 - 1 = 2$$

— pentru zona $ORTB$ alcătuit din solid A_mB_n și solid B — $C = 2$, $F = 1$

$$L = 2 - 1 \quad 1 - 1 = 2$$

— pentru domeniul E_1PC format din soluția A_mB_n și soluție A_mB_n și $AC = 2$, $F = 2$

$$L = 2 + 1 - 2 = 1$$

— pentru zona E_2QC — alcătuită din solid A, B_n și soluție A_mB_n și $BC = 2$, $F = 2$

$$L = 2 + 1 - 2 = 1$$

În punctul C $C = 1$ $F = 2$

$$L = 1 + 1 - 2 = 0$$

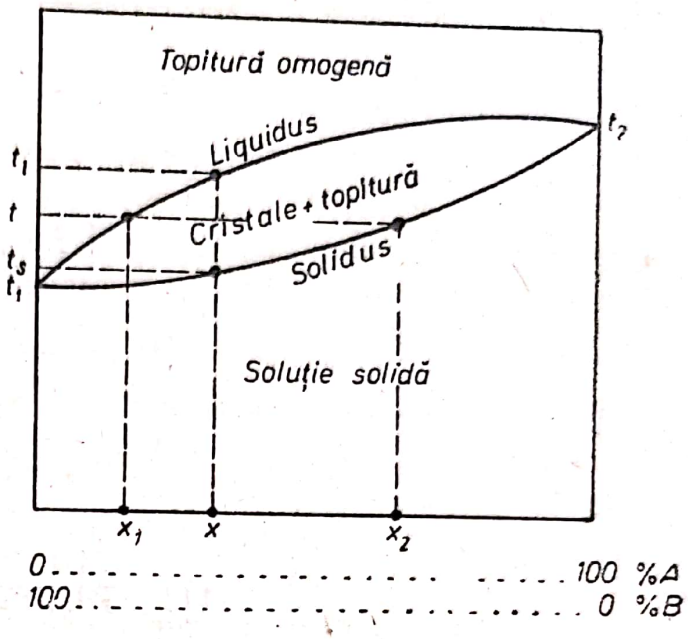
— în punctele E_1 și E_2 $C = 2$ $F = 3$

$$L = 2 + 1 - 3 = 0$$

Diagrama de fază a soluțiilor solide cu doi componenți este reprezentată în fig. 10.7.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 10.7. Diagrama de fază a soluțiilor solide cu doi componenți.



Prin soluție solidă se înțelege un amestec de compoziție variabilă la temperaturi diferite care se separă sub forma unei faze omogene. Soluțiile solide se formează atunci cînd substanțele respective nu reacționează chimic, au o constituție asemănătoare, sînt izomorfe complet miscibile și au raze ionice apropiate.

Prin încălzirea unei soluții solide formate din % A și 100—% B, temperatura t_1 fiind punctul de topire al compusului B în stare pură și temperatura t_2 — punctul de topire al substanței A în stare pură, aceasta atingînd temperatura t_s începe să se topească, în domeniul cuprins între *curba solidus* și *curba liquidus* deci între t_s și t_l existînd un sistem bifazic de cristale și topitură, pentru ca la valori superioare temperaturii t_s să se transforme într-o topitură omogenă.

Printr-o tranziție efectuată la o temperatură t se constată că dintr-o soluție solidă în care fracția molară a componentului A este x_2 se obține o topitură în care fracția acestuia devine $x_1 < x_2$.

11. ACIZI. BAZE

11.1. DEFINIȚII

Noțiunea de *alcalii* (al kalyum = cenușă de vegetale, în arabă) este introdusă de alchimiști, înțelegîndu-se prin aceasta, acele substanțe care au gust leșietic, sînt unsuroase la pipăit și au proprietăți detergente.

Chimistul C. T a c h e n i u s (sec. XVII) constată că prin reacția dintre alcalii și anumite substanțe cu gust acru, pe care le numește *acizi* (acidus = acru) se formează substanțe noi, *săruri*, care nu mai prezintă proprietățile substanțelor reactante. În reacția inversă, însă, de descompunere a sărurilor, prin îndepărtarea radicalului acid se obține un reziduu fix, care în cazul oxizilor sau hidroxizilor metalelor grele, nu prezintă proprietățile caracteristice ale alcaliilor, motiv pentru care C. Tachenius introduce pentru acest reziduu termenul de *bază*.

Definițiile precise ale celor două noțiuni de acid și de bază sînt date ulterior de R. B o y l e (1663) care *arată că acizii sînt substanțele ce înroșesc hîrtia de turnesol, iar bazele sînt cele care o albăstresc* și de G. F. R o u e l l e (1774) care *numește bază orice substanță capabilă să reacționeze cu un acid generînd o sare.*

Teoria oxigenului ca principiu acidifiant a lui Al. Lavoisier prin care se considera oxigenul ca fiind elementul esențial comun tuturor acizilor, a fost infirmată de experiențele lui C. L. B e r t h e l o t (1795) și D a v y (1810), care au arătat că în compoziția hidrogenului sulfurat și respectiv acidului cianhidric nu există oxigen. În felul acesta devine unanim recunoscut că elementul esențial al acizilor este hidrogenul. Bazat pe reacțiile de substituție gradată ale hidrogenului din acidul fosforic, cu unul, doi sau trei atomi de metale experimentate de T h. G r a h a m (1834), I. von L i e b i g (1838) formulează teoria acizilor polibazici.

Scanned with OKEN Scanner

Prima explicație științifică asupra comportării caracteristice acizilor și bazelor în soluții se datorește elaborării *teoriei disociației electrolitice de către* S. Arrhenius (1887) în conformitate cu care, *la dizolvarea în apă a unui electrolit moleculele acestuia se desfac în ioni*, adică se disociază printr-o reacție reversibilă.

Potrivit acestei teorii, acizii sînt substanțe care dizolvate în apă pun în libertate ioni de hidrogen, procesul desfășurîndu-se conform reacției:

$$HR \rightleftharpoons H^+ + R^- \qquad (11.1)$$

în care R reprezintă radicalul acid, iar *bazele sînt substanțele în ale căror soluții apoase se identifică ioni de hidroxil* HO^-. Reacția de disociere a unei baze are forma:

$$ROH \rightleftharpoons OH^- + R^+ \qquad (11.2)$$

în care R^+ reprezintă un element electropozitiv monovalent.

Pornind de la aceste premise apare evident că reacția dintre un acid și o bază în soluție apoasă este de fapt reacția dintre ionii de hidroxil și protoni în urma căreia rezultă o moleculă de apă nedisociată.

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O \qquad (11.3$$

Teoria disociației electrolitice identifică o substanță drept acid sau bază doar în momentul în care se află în soluție apoasă, fără a preciza caracterul compușilor aflați în stare anhidră. Accepțiunea noțiunii de bază în cadrul acestei teorii este legată de preexistența grupării hidroxil în molecula substanței respective, ceea ce implică excluderea din această categorie a amoniacului și derivatelor organice ale acestuia numite amine, care au proprietatea de a neutraliza acizii precum și a componentelor bazice ale unor soluții care totuși nu conțin ionul hidroxil.

Spre exemplu, prin reacția dintre sodiu și amoniac lichid în mediu anhidru este generat ionul de amidură NH_2^-, avînd un pronunțat caracter bazic:

Fenomenul este similar în cazul dizolvării sodiului în alcool etilic, ionul etoxid $C_2H_5O^-$ obținut fiind o bază puternică:

$$C_2H_5OH + Na \rightleftharpoons C_2H_5O^- + Na^+ \qquad (11.4)$$

Cercetările ulterioare au arătat că, întrucît protonul are un diametru de ordinul 10^{-13} cm, deci de aproximativ 10^5 ori mai mic decît al celorlalți ioni, mobilitatea sa ar trebui să aibă valori deosebit de mari, care să confere acizilor o conductivitate similară celei a metalelor, fapt neconfirmat experimental. Cauza acestei neconcordanțe se datorește formării ionilor de *oxoniu* prin generarea unei legături cova-

Scanned with OKEN Scanner

lente între proton și moleculele solventului. Astfel, *în soluție apoasă protonul dă naștere la ioni de hidroniu.*

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \qquad (11.5)$$

în amoniac, la ioni de amoniu

$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ \qquad (11.6)$$

sau, în soluție de alcool etilic la ioni de etoxoniu.

Mobilitatea deosebit de mare a ionilor de hidrogen și de hidroxil în raport cu a celorlalți ioni se atribuie posibilității acestor ioni de a se propaga printr-un lanț de molecule de apă către electrozi.

Teoria disociației electrolitice nu este capabilă să explice comportarea chimică diferită a unei substanțe funcție de mediul de reacție. Astfel, clorura de amoniu avînd în soluție apoasă un caracter neutru de sare, în amoniac lichid se comportă ca o bază generînd hidrogen. În reacția cu metalele, acidul azotic capătă caracter bazic în acid fluorhidric, iar un amestec de anilină și acid acetic conduce curentul electric, deși componenții luați separat nu au această proprietate.

Analizînd reacțiile

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \qquad (11.7)$$

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad (11.8)$$

$$A^- + B^- + H_2O \rightleftharpoons AH + BOH \qquad (11.9)$$

se constată că (11.7) este disocierea unui acid, (11.8) este o neutralizare, iar (11.9) este o hidroliză, deși în realitate în toate cele trei cazuri reacția constă în transferul unui proton de la o moleculă la cealaltă.

Pornind de la aceste considerente, I. N. Brönsted și T. M. Lowey (1923), independent unul de celălalt, *formulează teoria transferului de protoni care arată că o substanță care are tendința de a pierde un proton este un acid, iar o substanță care are tendința de a accepta un proton este o bază.*

Conform acestei teorii, un acid A_1 care cedează un proton se transformă într-o bază B_1, iar o bază B_2 care acceptă un proton se transformă într-un acid A_2; prin urmare, fiecărui acid A_1 îi corespunde o bază conjugate B_1 și fiecărei baze B_2 îi corespunde un acid conjugat A_2, sistemul format purtînd numele de sistem simplu acid-bază.

$$A_1H \rightleftharpoons B_1 + H^+ \qquad (11.10)$$

Întrucît s-a arătat că un proton nu poate rămîne în stare liberă, reacția (11.10) poate produce doar în prezența unei baze B_2 care să accepte protonul rezultat, transformîndu-se într-un acid

$$B_2 + H^+ \rightleftharpoons A_2H \qquad (11.11)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, în mod practic se formează *sisteme duble acid-bază*, ecuația reală a unei *reacții protolitice* fiind de forma :

$$A_1H + B_2 \rightleftharpoons HB_1 + A_2 \qquad (11.12)$$

rezultată din însumarea ecuațiilor (11.9) și (11.10).

Într-o reacție protolitică atît acizii cît și bazele au o largă acceptiune, cationii, anionii sau moleculele neutre putînd fi acizi sau baze, funcție de mediul de reacție

$$NH_2^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \qquad (11.13)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (11.14)$$

În reacția (11.13) acidul este un cation, iar baza o moleculă neutră ; în reacția (11.11) acidul este o moleculă neutră iar baza un anion.

Urmărind relațiile

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad (11.15)$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (11.16)$$

se observă că în reacția (11.15) apa se comportă ca o bază, iar în reacția (11.16) ca un acid. Prin urmare, apa are un caracter dublu de acid și bază, deci un *caracter amfoter* care se manifestă și în reacția de autodisociere generată de un *proces amfiprotic.*

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (11.17)$$

Procese amfiprotice au loc și în cazul altor substanțe. Spre exemplu :

$$CH_3COOH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^- \qquad (11.18)$$

$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \qquad (11.19)$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \qquad (11.20)$$

$$C_2H_5OH + C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^- \qquad (11.21)$$

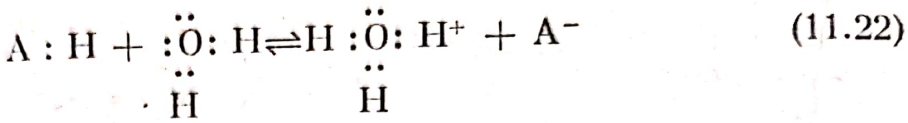
După cum se vede din reacția (11.21), în cazul acestui proces nu are loc un transfer de protoni ; solvenții care se disociază în ioni fără ca să se producă o acceptare sau o cedare de protoni se numesc dizolvanți aprotici, soluția lor nefiind nici bazică, nici acidă.

Elucidarea problemelor legate de structura atomului au permis formularea unor definiții mai generale ale acizilor și bazelor.

Astfel G. N. Lewis (1923) *arată că acidul este o substanță a cărei moleculă are capacitatea de a accepta perechi de electroni, în timp ce mole-*

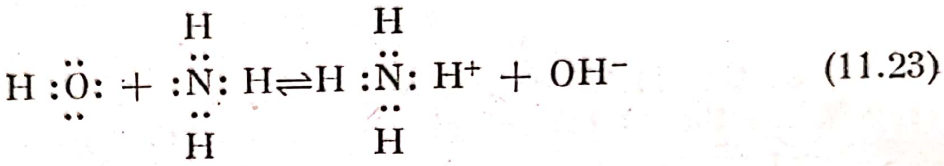
Scanned with OKEN Scanner

cula unei baze are proprietatea de a ceda perechi de electroni. Prin cedarea unei perechi de electroni de către o bază unui acid este generată o legătură covalent coordinativă între ei. Astfel, mecanismul reacției (11.15) în care apa are caracter de bază este:



$$A:H + :\ddot{O}:H \rightleftharpoons H:\ddot{O}:H + H^+ + A^- \qquad (11.22)$$

iar cel al reacției (11.16) în care apa are caracter de bază decurge după schema:



$$H:\ddot{O}: + :\ddot{N}:H \rightleftharpoons H:\ddot{N}:H + H^+ + OH^- \qquad (11.23)$$

Întrucît teoria lui G. N. Lewis nu înglobează toate tipurile de reacții, N. Bierrum *consideră acizii ca substanțe capabile să cedeze protoni iar baze substanțele care au proprietatea de a accepta protoni* și introduce o nouă noțiune — aceea de *autobaze*, înțelegînd prin acestea substanțele care acceptă perechi de electroni.

11.2. CLASIFICAREA ACIZILOR ȘI BAZELOR

După compoziție, acizii se clasifică în hidracizi și oxiacizi. În formula generală HR a acizilor, radicalul acid R este un nemetal. Numele lor se formează din cuvîntul acid urmat de numele nemetalului, la care se adaugă sufixul *hidric*. De exemplu, compusul HCl se numește acid clorhidric, compusul H_2S poartă numele de acid sulfuric.

Oxiacizii sînt compușii care, pe lîngă hidrogen și un nemetal, mai conțin și oxigen. Prin urmare, radicalul acid R este de forma XO în care X este un nemetal. Numele lor se formează adăugînd sufixul *ic* dacă nemetalul are valența superioară și *os* dacă au valențe inferioare. De exemplu, compusul a cărui formulă este HNO_3 în care azotul este pentavalent poartă numele de acid azotic, în timp ce HNO_2 se numește acid azotos întrucît azotul este trivalent.

În cazul acizilor derivați de la același element aflat la stări de valențe diferite, compusul în care nemetalul are valența cea mai mică se denumește cu prefixul *hipo* și sufixul *os*, iar cel în care se manifestă valența maximă — cu prefixul *per* și sufixul *ic*. În cazul oxiacizilor

clorului, compușii vor fi numiți în felul următor: $HClO$ — acid hipocloros, $HClO_2$ — acid cloros, $HClO_3$ — acid cloric și $HClO_4$ — acid percloric.

Numele bazelor se formează folosind cuvintele „hidroxid de" la care se adaugă denumirea metalului respectiv. De exemplu, compusul cu formula KOH se va numi hidroxid de potasiu.

Ca și în cazul acizilor, hidroxizii aceluiași element în care acesta se află la stări de valență diferite, se denumesc adăugînd sufixul *ic* pentru starea de valență superioară și *os* pentru cea inferioară; de exemplu, $CuOH$ — este hidroxidul cupros, iar $Cu(OH)_3$ — hidroxidul cupric.

În funcție de solubilitatea în apă se deosebesc două categorii de baze: bazele solubile numite și baze alcaline sau alcalii ($NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ și baze insolubile $Cu(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$.

Atît acizii cît și bazele se pot clasifica funcție de numărul protonilor respectiv grupelor hidroxil pe care le pot elibera. Astfel acizii sînt *monobazici* (ex: HBr, CH_3COOH, HNO_3), *bibazici* (H_2SO_4, H_2S) sau *polibazici* (ex: H_3PO_4) iar bazele *monoacide* (KOH, $CuOH$) *biacide* ($CuOH)_2$, $Ba(OH)_2$ și *triacide* ($Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$).

Un alt criteriu de clasificare atît pentru acizi cît și pentru baze este tăria acestora, ambele tipuri de compuși împărțindu-se *în acizi*, respectiv *baze tari* și *slabe*.

11.3. TĂRIA ACIZILOR ȘI BAZELOR

Aplicînd *legea acțiunii maselor* care arată că în starea de echilibru, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților, ridicată la o putere egală cu numărul de molecule din fiecare substanță ce ia parte la reacție este constant, în cazul reacției generale de dizolvare a unui acid

$$A + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B^- \qquad (11.24)$$

se obține

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[B^-]}{[A] - [H_2O]} \qquad (11.25)$$

Dacă concentrația acidului nu este prea mare, concentrația apei poate fi considerată constantă și introdusă în valoarea constantei de echilibru K_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+] - [B^-]}{[A^-]} \qquad (11.26)$$

Constanta K_a este constanta de aciditate sau constanta de ionizare a acidului, valoarea ei fiind funcție de temperatura de lucru.

Teoria disociației electrolitice definește gradul de disociere sau gradul de ionizare α al unui acid ca fiind fracțiunea din numărul total de molecule care se ionizează, deci reprezentînd raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul total de molecule $\alpha = \frac{N'}{N}$. Considerînd un grad de ionizare α al acidului RH în soluție apoasă, concentrațiile ionilor $[H_3O]$ și $[R]$ vor fi αC, concentrația acidului nedisociat avînd valoarea $(1 - \alpha)c$. Înlocuind aceste date în ecuația (11.26) se obține expresia:

$$K_a = \frac{C\alpha \; C\alpha}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (11.27)$$

cunoscută sub numele de *legea diluției a lui* Oswald (1888).

În mod practic, gradul de ionizare al unui acid de concentrație dintr-o soluție apoasă este dat de coeficientul de conductibilitate f_c, reprezentînd raportul dintre conductibilitatea echivalentă la concentrația c λ_c și conductibilitatea echivalentă la diluție infinită $\lambda\infty$. Înlocuind valoarea din α legea diluției cu valoare $\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_\infty}$ se obține:

$$K_a = \frac{(\Lambda_c)^2 C}{\lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_c)} \qquad (11.28)$$

Deoarece în cazul acizilor tari gradul de ionizare este mare, constanta de aciditate are valori mari, echilibrul reacției (11.24) fiind mult deplasat către dreapta. Invers, în cazul acizilor slabi, gradul de ionizare este redus, constanta de aciditate are valori mici, ceea ce implică deplasarea echilibrului reacției (11.24) către stînga.

Tăria acizilor halogenați crește pe măsură ce crește masa atomică. Tăria acizilor elementelor din aceeași perioadă a sistemului lui Mendeleev crește pe măsura creșterii electronegativității elementului respectiv.

Introducerea în molecula unui acid a unor grupe electronegative (halogeni, OH, NO_2 etc.) duce la o deplasare a electronilor către ele, capacitatea acidului de a ceda protonul crescînd și implicit și tăria acidului. Spre exemplu, acidul cloracetic $ClCH_2COOH$ este mai tare decît acidul acetic CH_3COOH datorită efectului inductiv mai sus menționat al clorului.

Introducerea unor grupe electropozitive (CH_3, NH_2 etc.) generează un efect de respingere a electronilor, ceea ce îngreuiază eliberarea protonului de către acid, deci tăria acestuia scade.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru acizii slabi aflaţi în concentraţii mari, valoarea gradului de disociere fiind extrem de redusă se poate neglija valoarea numitorului ecuaţiei (11.27), scriindu-se

$$K_a = \alpha^2 C. \tag{11.29}$$

Întrucît concentraţia ionilor de H_3O^+ este egală cu B^-, rezultă:

$$\alpha C = \sqrt{CK_a} \text{ sau } C_{H_3O^+} = \sqrt{CK_a}. \tag{11.30}$$

Prin urmare, concentraţia ionilor de hidrogen în soluţia unui acid slab, la o anumită concentraţie dată, este aproximativ proporţională că rădăcina pătrată a constantei de ionizare.

În mod similar, scriind ecuţia generală a discocierii unei baze în soluţie apoasă sub forma

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \tag{11.31}$$

se defineşte constanta de bazicitate a bazei respective:

$$\frac{[B^+]\,[OH^-]}{[BOH]} = K_b. \tag{11.32}$$

Noţiunea de grad de disociere sau de ionizare al unei baze se defineşte similar cu cea utilizată pentru acizi; în funcţie de gradul de ionizare se diferenţiază bazele tari (ex: NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$ care sînt electroliţi tari, ionizaţi complet atît în stare solidă cristalizată cît şi în soluţie şi bazele slabe care sînt ionizate în soluţie apoasă în proporţie mică.

Toate ecuaţiile deduse anterior în care intervine concentraţia ionilor au un caracter aproximativ, deoarece numai o fracţiune din numărul total de ioni care există sau s-ar putea forma în soluţie se află într-o stare disponibilă pentru a contribui la fenomene specifice ionilor, cum este transportul electricităţii prin soluţii. Fracţiunea aceasta constituie *activitatea a*, iar coeficientul de activitate *f*, exprimă devierile unei soluţii de concentraţie *C*, de la o anumită stare standard care este diluţia infinită

$$a = f \cdot C \tag{11.33}$$

Prin urmare, pentru a reda corect fenomenele este necesar a se introduce în relaţiile de mai sus în loc de concentraţia ionilor respectivi, activitatea acestora.

În cazul acizilor şi bazelor polivalente, disocierea are loc în mai multe trepte. În condiţii obişnuite de concentraţie, aceştia se disociază numai în prima treaptă. Aplicînd legea acţiunii maselor la electroliţi bivalenţi dependenţa constantei de disociere de concentraţie este atît de mare, încît aceasta nu mai poate fi considerată drept o constantă.

Scanned with OKEN Scanner

În soluțiile concentrate ale acizilor polibazici și bazelor poliacide, constanta de disociere este aproximativ constantă, variază puternic la diluare pentru ca la diluții foarte mari să devină din nou practic constantă, dar de o valoare mult mai mică decît precedenta.

Valorile constantelor de disociere corespunzătoare diferitelor trepte de disociere diferă cu atît mai mult cu cît distanțele dintre pozițiile de scindare consecutive ale protonilor sau grupelor OH^- în interiorul moleculei sînt mai mici.

Diferența dintre constantele treptelor de disociere ale acizilor polivalenți se datorește atracției exercitate asupra protonului de sarcina negativă a radicalului rezultat în urma disocierii, atracție care micșorează tendința de disociere ulterioară a protonilor. Fenomenul are loc similar la disocierea polibazelor. În ambele cazuri, efectul de mărire a afinității pentru protoni respectiv grupa hidroxil se manifestă mai puternic la treptele superioare de disociere. Prin urmare, valorile constantelor de disociere în trepte pot furniza informații asupra structurii sterice a substanței respective, datorită posibilităților de aproximare prin calcul a pozițiilor de scindare a grupelor acide sau bazice. Constantele de disociere în trepte ale acizilor anorganici diferă mult una de cealaltă datorită pozițiilor apropiate ocupate de protoni în moleculă, în cazul acizilor polibazici organici a căror construcție sterică este mai voluminoasă, diferența dintre constantele de disociere în trepte este mai redusă.

11.3.1. Produsul ionic al apei

S-a arătat că unele substanțe se comportă diferit în funcție de mediul de reacție în unele situații avînd caracter bazic, în altele acid. Un exemplu tipic de asemenea substanță amfoteră este apa.

Această comportare se datorește *procesului amfiprotic* reprezentat prin ecuația (11.17).

Constanta de ionizare a apei este deci

$$\frac{a_{H_3O^+} - a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = K. \tag{11.34}$$

Deoarece gradul de ionizare al apei pure este extrem de mic, concentrația $[H_2O]$ poate fi considerată practic constantă și inclusă în constanta de echilibru :

$$a_{H_3O^+} \cdot a_{HO} = K_W \tag{11.35}$$

sau

$$K_W = L_{H_2O} \tag{11.36}$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta K_W se numește produsul ionic sau constanta autoprotolitică a apei, ecuația (11.35) *arătînd că în apa pură și în orice soluție apoasă aflată la temperatura constantă produsul activităților ionilor de hidrogen și de hidroxil este constant.*

Valoarea produsului ionic al apei s-a determinat experimental prin metoda conductometrică sau potențiometrică, arătîndu-se că la temperatura camerei este $1{,}008 \cdot 10^{-14}$ această valoare crescînd cu ridicarea temperaturii.

Prin urmare, concentrația ionilor de hidrogen și hidroxil în apă pură este egală cu rădăcina pătrată din produsul ionic al apei

$$C_{H^+} = C_{OH} = \sqrt{L_{H_2O}} = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \qquad (11.37)$$

Acizii tari fiind practic complet ionizați în soluție apoasă, concentrația ionilor $[H_3O^+]$ într-o soluție de acid tare este 1 ion g/l. Avînd în vedere valoarea produsului ionic al apei

$$[H^+] - [OH^-] = K_W \approx 10^{-14},$$

rezultă că în soluția apoasă a unui acid tare concentrația ionilor de [HO] este de ordinul 10^{-14} ion g/l. În mod similar, în soluția 1n a unei baze tari la concentrația ionilor $[HO^-]$ va fi de 1 ion g/l iar a celor $[H_3O^+]$ de $1 \cdot 10^{-14}$ ioni g/l.

Prin urmare, tăria unui acid sau unei baze este dată de valoarea concentrației ionilor $[H_3O^+]$ și $[HO^-]$ în soluție apoasă care pot lua valori între 1 și 10^{-14} ioni g/l, tăria acizilor crescînd odată cu creșterea valorii concentrației ionilor $[H_3O^+]$, iar cea a bazelor odată cu creșterea concentrației ionilor $[OH^-]$ în soluția respectivă.

11.4. METODE GENERALE DE OBȚINERE A ACIZILOR ȘI BAZELOR

Metodele generale de obținere a acizilor sînt:

— tratarea unei sări a acidului respectiv cu un acid mai puternic sau mai puțin volatil

$$KNO_3 = H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4 \qquad (11.38)$$

$$2NaCl = H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4 \qquad (11.39)$$

— obținerea hidracizilor prin combinarea directă a hidrogenului cu nemetalul

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \qquad (11.40)$$

Scanned with OKEN Scanner

— obținerea oxiacizilor prin hidroliza anhidridelor respective

$$N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3 \qquad (11.41)$$

Metodele generale de obținere a bazelor sînt:

— acțiunea apei asupra oxizilor bazici

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \qquad (11.42)$$

— acțiunea apei asupra hidrurilor metalice, metodă aplicabilă numai în cazul obținerii hidroxizilor alcalini și alcalino-pămîntoși

$$NaH + H_2O = NaOH + H_2 \qquad (11.43)$$

și

$$RH_2 + H_2O = R(OH)_2 + 2H_2 \qquad (11.44)$$

(în care $R = Ca^{+2}$, Ba^{+2})

— electroliza soluțiilor apoase ale unor halogenuri alcaline, din care rezultă hidrogen la catod, halogen la anod și hidroxid alcalin în cuvă

$$2NaCl + 2HOH = 2NaOH = Cl_2 + H_2 \qquad (11.45)$$

— obținerea bazelor insolubile prin acțiunea unui hidroxid alcalin asupra unei sări a metalului respectiv

$$M_1X + M_2OH = M_1OH + M_2X \qquad (11.46)$$

11.5. PROPRIETĂȚILE CHIMICE GENERALE ALE ACIZILOR ȘI BAZELOR

Prin încălzire oxiacizii se descompun în anhidrida respectivă și apă, avînd loc reacția inversă celei de combinare (11.41)

Ex: $$2H_3PO_4 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O \qquad (11.47)$$

Cu cît acidul este mai puțin stabil, reacția are loc la temperatură mai joasă, în cazul acidului carbonic producîndu-se chiar la temperatura ordinară.

Comportarea bazelor greu solubile la încălzire este similară cu cea a acizilor, întrucît prin ridicarea temperaturii are loc inversa reacției de formare (11.5) din care rezultă oxidul bazic corespunzător și apă:

$$2BOH \rightleftharpoons 2BO + HOH \qquad (11.48)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin încălzire la temperaturi ridicate bazele alcaline uşor solubile se topesc.

Soluţiile acizilor şi bazelor reacţionează între ele, în urma reacţiei rezultînd o sare şi apă

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O \qquad (11.49)$$

Această reacţie numită reacţie de neutralizare va fi studiată detaliat în cadrul capitolului următor.

Bazele solubile şi unii acizi au proprietatea de a reacţiona cu unele săruri cu formarea altei sări şi a unei baze insolubile, respectiv a unui nou acid

$$3NaOH + FeCl_3 = Fe(OH)_3 + 3NaCl \qquad (11.50)$$

$$H_2SO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3 \qquad (11.51)$$

Acizii reacţionează cu oxizii bazici, iar bazele cu oxizii acizi, produsele rezultate din reacţie fiind în ambele cazuri o sare

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O \qquad (11.52)$$

$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O \qquad (11.53)$$

Soluţiile acizilor reacţionează cu unele nemetale, iar cele ale bazelor alcaline cu unele metale, din reacţiile respective punîndu-se în libertate hidrogenul

$$2NaOH + 2Al + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2O \qquad (11.54)$$

tetrahidraxoaluminat de sodiu

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2 \qquad (11.55)$$

11.6. *p*H-ul SOLUŢIILOR

Dat fiind că este incomod a se lucra cu concentraţii ale ionilor de hidrogen întrucît acestea au valori mici, S. Sörensen (1909) propune *introducerea noţiunii* de *p*H sau *exponeat de hidrogen* înţelegîndu-se prin acesta *logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentraţiei ionilor de hidrogen*

$$pH = -\lg[H_3O^+] \qquad (11.56)$$

sau, mai exact:

$$pH = \lg\frac{1}{[H_3O^+]}. \qquad (11.57)$$

O soluție în care concentrația ionilor de hidroniu este 1 ion — g/l va avea $pH = 0$, iar una în care concentrația acestora va fi 10^{-14} ion — g/l, va avea $pH = 14$. Prin urmare, cu cît concentrația ionilor hidroniu este mai mare, cu atît valoarea pH-ului va fi mai mică, valoarea maximă a acidității fiind pentru $pH = 0$.

În mod similar cu pH-ul se poate introduce *exponentul de hidroxil* sau pOH-ul definit de logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidroxil :

$$pOH = -\lg[OH^-] \tag{11.58}$$

sau

$$pOH = \lg\frac{1}{[OH]} \tag{11.59}$$

Din ecuația produsului ionic al apei :

$$-\lg[H_3O^+] - \lg[OH^-] = -\lg 10^{-14} = -\lg K_W \tag{11.60}$$

Prin urmare,

$$pH + pOH = 14. \tag{11.61}$$

Astfel, în loc să se arate că într-o soluție bazică concentrația ionilor de hidroxil este 10^{-2} ion — g/l de unde $pOH = 2$, se poate spune că $pH = 14 - pOH = 12$.

O soluție este neutră atunci cînd concentrațiile ionilor de hidroxil și hidroniu sînt egale, deci au valoare 10^{-7} ion — g/l.

Avînd în vedere ecuația (11.60) se arată că pH-ul unei soluții neutre are valoarea 7.

Într-o soluție al cărei $pH < 7$, concentrația ionilor H_3O^+ este mai mare decît cea a ionilor HO^-, soluția respectivă avînd un caracter acid, pe cînd în cazul unui $pH > 7$, numărul ionilor HO^- este mai mare decît cel al ionilor H_3O^+, conferind un caracter bazic.

În soluțiile acizilor tari sau bazelor tari concentrația ionilor hidroniu, respectiv hidroxil, este egală cu concentrația echivalentă a acidului sau bazei.

$$[H_3O^+] = C_{HA} \tag{11.62}$$

și

$$[OH^-] = C_{BOH} \tag{11.63}$$

Spre exemplu, soluția unei baze de concentrație 0,1n va avea o concentrație de ioni hidroxil $[HO^-] = 10^{-1}$, deci un $pOH = 1$. Avînd în vedere relația (11.61), pH-ul soluției va fi $14 - 1 = 13$.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul soluțiilor de acizi și baze slabe, concentrația ionilor hidroxil este dependentă atît de constanta de disociere a acidului K_a sau bazei K_b, cît și de concentrația inițială.

În cazul unei reacții

$$HA \rightleftharpoons H + A^- \tag{11.64}$$

constanta de disociere este

$$K_a = \frac{[H^+] - [A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C_{HA}} \tag{11.65}$$

iar

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_{HA}} \tag{11.66}$$

de unde rezultă soluțiile :

$$pH = -\lg [H^+] = -\frac{1}{2} \lg K_a - \frac{1}{2} \lg C_{HA} \tag{11.67}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \lg C_{HA} \tag{11.68}$$

dintre care singura cu semnificație fizică este cea cu semnul pozitiv. În cazul bazelor foarte slabe se obține :

$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg C_{BOH} \tag{11.69}$$

din care :

$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg C_{BOH} \tag{11.70}$$

În cazul acizilor slabi se obține prin același raționament o expresie a *p*H-ului sinonimă cu cea a *p*OH-ului din expresia (11.70).

11.7. AMFOLIȚI

S-a arătat că *soluțiile unor substanțe se comportă atît ca acizi, cît și ca baze, întrucît au posibilități de ionizare diferite, acestea numindu-se electroliți amfoteri sau amfoliți.*

Scanned with OKEN Scanner

Modul de ionizare al electrolitului respectiv conform uneia dintre reacţiile :

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons AlO_3^{3-} + 3H^+ \qquad (11.71)$$

$$NH_2 - CH_3 - COO^- \rightleftharpoons NH_2 - CH_2 - COOH \rightleftharpoons NH_3^+ - CH_2 - COOH \qquad (11.72)$$

$pH > 7$ $pH < 7$

depinde de *p*H-ul soluţiei respective, existînd însă o anumită valoare a acestuia caracteristică amfolitului respectiv pentru care concentraţia ionilor rezultaţi din procesul desfăşurat conform reacţiei (11.71) este legată cu cea a ionilor obţinuţi prin reacţia (11.72) şi cunoscută sub numele de *punct izoelectric al amfolitului* respectiv (L. Michaelis — 1910).

Constantele de disociere corespunzătoare reacţiei (11.71) şi respectiv (11.72) fiind

$$AH_2 = AH^- + H^+ \; ; \; AH^- = A^{2-} + H^+ \qquad (11.73)$$

$$K_1 = \frac{[AH] - [H^+]}{[AH_2^-]} \; ; \; K_2 = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]} \qquad (11.74)$$

$$[H^+]^2 = K_1 K_2 \qquad (11.75)$$

Avînd în vedere expresia

$$[A^-] = [AH_2^+] \qquad (11.76)$$

prin înlocuirea acesteia în ecuaţia (11.75) se obţine

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} . \qquad (11.77)$$

Determinarea experimentală a punctului izoelectric se poate efectua prin două metode, prima bazîndu-se pe faptul că pentru valoarea *p*H-ului corespunzătoare punctului izoelectric nu are loc migrarea electrolitică, conductibilitatea electrică a soluţiei fiind, prin urmare, minimă, iar a doua pornind de la ideea că determinînd solubilitatea amfolitului în soluţie slab acidă şi apoi alcalină la diverse *p*H-uri, punctul de iniţiere al celor două curbe de solubilitate va corespunde minimului de solubilitate, minim determinat de gradul de ionizare al amfolitului la punctul izoelectric.

Scanned with OKEN Scanner

12. TIPURI DE REACȚII CHIMICE

12.1. GENERALITĂȚI

Diversitatea și complexitatea reacțiilor chimice a impus împărțirea acestora în mai multe categorii, funcție de criteriul utilizat. Transformările chimice se clasifică după starea sistemelor care reacționează (omogene și eterogene), după stabilirea echilibrului de reacție (reversibile și ireversibile), după numărul moleculelor care participă la reacție (monomoleculare, bimoleculare, trimoleculare), după efectul termic al reacției (endoterme, exoterme), după mecanismul reacțiilor (ionice, prin transfer de electroni, radicalice, catalitice, în lanț, succesive, omolitice, eterolitice) și după natura proceselor care au loc.

În ceea ce urmează se vor studia reacțiile chimice numai în funcție de natura proceselor ce au loc.

Din acest punct de vedere, *transformările chimice pe care le pot suferi în general substanțele sînt de trei feluri : analize, sinteze și substituții*, adică descompuneri ducînd la substanțe mai simple, reacții prin care din substanțe mai simple rezultă una sau mai multe substanțe mai complicate și, al treilea tip, reacțiile în care unul sau mai multe elemente din una sau mai multe combinații se înlocuiesc prin alte elemente rezultînd substanțe noi.

12.2. REACȚII DE ANALIZĂ ȘI SINTEZĂ

Se poate defini reacția de descompunere sau de analiză ca fiind *transformarea distructivă prin care, plecînd de la combinații, rezultă substanțe mai simple decît ele.*

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu :

— prin încălzirea oxidului mercuric, acesta se descompune în mercur și oxigen, reacția decurgînd conform ecuației chimice :

$$2HgO = 2Hg + O_2 \qquad (12.1)$$

— prin fermentația alcoolică a glucozei rezultă etanol și bioxid de carbon :

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2 \qquad (12.2)$$

Transformarea ce are loc în sens invers, ascendent, constructiv, prin care plecînd de la elemente sau de la combinații, rezultă alte combinații, calitativ diferite, poartă numele de reacție de sinteză sau de combinare.

De exemplu :

— prin ardere magneziul se combină cu oxigenul, formînd oxid de magneziu :

$$2Mg + O_2 = 2MgO \qquad (12.3)$$

— prin interacțiunea unei soluții de amoniac cu acid clorhidric la temperatură ordinară are loc formarea clorurii de amoniu :

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl \qquad (12.4)$$

Reacțiile de sinteză, mai ales în chimia organică, sînt deosebit de complexe, distigîndu-se o serie de categorii dintre care se amintesc : — reacțiile de adiție (ex. : adiția hidrogenului la etenă prin care se formează etan : $CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 — CH_3$) ; — reacțiile de polimerizare (ex : polimerizarea etenei cu formarea polietenei $n\ CH_2 = CH_2 \rightarrow \rightarrow CH_3 — (CH_2 — CH_2)_{n-1} — CH_3$) ; — reacțiile de condensare (ex. : condensarea acetonei cu hidroxilamina

$$HCH = O + H_2NOH \rightarrow HCH = NOH + H_2O \text{ etc.}$$

12.3. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

Reacțiile de substituție se pot împărți în două categorii : *reacții de substituție simplă și dublă.*

Reacțiile de substituție simplă sau de înlocuire sînt acele reacții prin care un element dintr-o combinație este înlocuit prin alt element, rezultînd două substanțe noi.

De exemplu, prin introducerea unei granule de fier într-o soluție de acid clorhidric, hidrogenul acidului este înlocuit de metal, rezultînd o soluție de clorură feroasă și degajîndu-se hidrogen :

$$2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2 \qquad (12.5)$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile de substituție dublă sau de dublu schimb sînt acele reacții prin care un element dintr-o substanță compusă este înlocuit de un alt element din altă substanță compusă, cu care aceasta reacționează.

De exemplu, prin reacția azotatului de argint cu acid clorhidric se obține clorura de argint și acid azotic:

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3 \qquad (12.6)$$

Un caz particular al reacțiilor de dublu schimb sînt reacțiile de precipitare. De exemplu, dacă într-o soluție apoasă de clorură de bariu se toarnă soluție apoasă de acid sulfuric în exces, se formează un produs solid (sulfat de bariu) și acid clorhidric:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl \qquad (12.7)$$

Reacțiile chimice sînt extrem de complexe, din care cauză prezentarea și clasificarea lor amănunțită ar necesita un spațiu foarte mare.

Prezenta lucrare se rezumă la a discuta cîteva tipuri de reacții de un deosebit interes în studiul chimiei generale.

12.4. SISTEME REDOX

Inițial prin oxidarea unui element se înțelegea reacția dintre acesta și oxigen aflat în stare elementară sau în compuși oxigenați. Prin urmare, reacții de oxidare în accepțiunea inițială a cuvîntului erau:

$$2xE + yO_2 \rightarrow 2E_xO_y \qquad (12.7)$$

sau

$$zE + E'_xO_y \rightarrow E_zO_y + xE' \qquad (12.8)$$

Spre exemplu:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3 \qquad (12.9)$$

sau

$$C + PbO = CO + Pb \qquad (12.10)$$

Orice reacție de oxidare este însoțită de o reacție de reducere, reacția în ansamblu fiind o reacție de oxidoreducere (redox). În reacțiile de mai sus O_2 și E'_xO_y respectiv PbO reprezintă agenții oxidanți, în timp ce E, respectiv Al și C — agenții reducători.

Scanned with OKEN Scanner

Prin extindere *au fost numite reacții de oxido-reducere acele procese în care au loc schimbarea stării de valență* (a stării de oxidare) *a elementelor participante la reacție.* Întrucît valența este o proprietate a elementelor dependentă de învelișul electronic exterior al acestora, în sistemele redox se produc schimbări atît în structura moleculelor inițiale, cît și în structura atomilor respectivi.

Prin generalizare, *se numește oxidare orice reacție în care un element pierde electroni și reducere — orice reacție în care un element acceptă electroni.*

În consecință, ecuația generală a unei reacții de oxidoreducere este :

$$A^{x+} + B^{y+} \rightleftharpoons C^{(x+z)+} + D^{(y-z)+}$$

Atunci cînd reacția decurge de la stînga la dreapta, substanța A este reducătorul întrucît acceptă electroni, iar substanța B — oxidantul, deoarece cedează electroni. În desfășurarea inversă a procesului de la dreapta la stînga, substanța C, cedînd electroni devine oxidant, iar substanța D, acceptîndu-i are rolul de reducător.

Substanțele care se reduc trec de la o valență pozitivă superioară la una inferioară sau de la o valență negativă inferioară la una superioară, prin acceptare de electroni, iar substanțele care se oxidează își măresc sarcina pozitivă sau își micșorează sarcina negativă prin cedare de electroni.

Spre exemplu în reacția :

$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2FeCl_3 \qquad (12.11)$$

fierul bivalent Fe^{2+} prin oxidare devine Fe^{3+}, iar clorul zerovalent Cl^0 prin reducere trece în Cl^-. În fază omogenă, cele două reacții, de oxidare și de reducere se produc simultan, întrucît electronii nu pot exista liberi în soluții un timp mai îndelungat decît cel corespunzător tranziției de la un element la altul.

După numărul electronilor care se schimbă într-un proces elementar se deosebesc reacții monoelectronice, și polielectronice. De exemplu procesul :

$$Fe^{3+} + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} \qquad (12.12)$$

reprezintă un transfer monoelectronic, în timp ce în cursul reacției :

$$Sn^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Sn^{4+} + 2H_2O \qquad (12.13)$$

are loc un transfer bielectronic.

În reacția (12.12) cît și în (12.13) atît oxidantul cît și reducătorul au schimbat același număr de electroni, procesele numindu-se comple-

Scanned with OKEN Scanner

mentare. În cazul în care cei doi reactanți schimbă un număr diferit de electroni, spre exemplu reacția :

$$2Fe^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Tl^{+} \qquad (12.14)$$

procesul este necomplementar.

Reacțiile de oxido-reducere se scriu complet sau ionic. Astfel, reacția de oxido-reducere dintre fierul bivalent din sulfatul feros și ionul permanganic din permanganatul de potasiu în soluție de acid sulfuric se poate scrie sub una din formulele :

$$2KMNO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = \qquad (12.15)$$

sau

$$= MNSO_4 + 5Fe_2(SO)^3 + 8H_2O$$

$$MnO_4 + 5Fe^{2+} + 8H^{+} = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O \qquad (12.16)$$

după punctul din care se studiază procesul analitic sau electrochimic.

Pentru determinarea coeficienților unei reacții redox se utilizează noțiunea de stare de oxidare (număr de oxidare, treaptă de oxidare, valență electrochimică), prin aceasta înțelegîndu-se valoarea sarcinii unui ion într-o moleculă, dacă aceasta ar fi compusă din ioni monoatomici.

Astfel, manganul din permanganatul de potasiu, aflat la starea de oxidare +7, trece prin acceptare a cinci electroni la starea de oxidare +2 din sulfatul de mangan, în timp ce fierul trece de la starea de oxidare +2 din sulfatul feros la +3 în sulfatul feric prin cedarea unui electron. Scriind separat cele două procese de schimbare a sării de oxidare a ionilor respectivi :

$$Mn^{7+} + 5e \rightarrow Mn^{2+} \qquad 1 \qquad (12.17)$$

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+} \qquad 5 \qquad (12.18)$$

și avînd în vedere legea conservării sarcinilor electrice prin care se arată că suma algebrică a sarcinilor din membrul întîi este egală cu suma algebrică a sarcinilor din membrul doi sau numărul electronilor primiți este egal cu numărul electronilor cedați, apare evident că ecuația parțială (12.17) trebuie înmulțită cu 1, iar ecuația parțială (12.18) cu 5.

Însumînd cele două procese se obține :

$$Mn^{7+} + 5Fe^{2+} = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} \qquad (12.19)$$

din care rezultă ecuațiile scrise anterior (12.9) și (12.10).

Reacțiile chimice uzuale sînt în multe cazuri reacții de oxido-reducere, în care rolul de oxidant revine în general unui nemetal, iar cel de reducător — unui metal. Seria activității tensiunilor electrochimice a metalelor a lui Volta redă tocmai ordinea descrescătoare a capacității reducătoare a acestora.

Scanned with OKEN Scanner

12.5. HIDROLIZA

Studiul soluțiilor apoase ale diferitelor săruri a arătat că, în timp ce prin dizolvarea compușilor rezultați din reacția acizilor tari cu bazele tari (ex. : Na_2SO_4, $MgCl_2$ etc.) în apă se menține caracterul neutru al soluției, prin procesul de solvatare al sărurilor formate de acizii slabi cu bazele tari sau al acizilor tari cu bazele slabe, soluția obținută are un caracter bazic în primul caz și acid în cel de-al doilea. Această observație a condus la concluzia că nu este vorba numai de procesul bazic de dizolvare a unei sări în apă, ci de un proces mult mai complex în care are loc o reacție chimică între ionii sării respective și ionii apei. *Procesul de descompunere a unei sări* AB *prin intermediul ionilor apei se numește hidroliză* (hidros = apă, lysos = desfacere, descompunere).

Prin introducerea unei sări în apă au loc, în primă fază, procesele de disociere ionică :

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+ \qquad (12.20)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^- \qquad (12.21)$$

pentru ca apoi, în funcție de tăria acidului AH și a bazei BOH din care a provenit sarea, să aibă loc una din reacțiile :

$$A^- + B^+ + H^+ + HO^- \rightleftharpoons H^+ + A^- + BOH \qquad (12.22)$$

și

$$A^- + B^+ + H^+ + HO^- \rightleftharpoons HA + B^+ + HO^- \qquad (12.23)$$

Reacția (12.22) prin care se generează o soluție acidă, se produce atunci cînd sarea a provenit de la un acid tare și o bază slabă, iar reacția (12.23) în cazul în care sarea a fost formată prin neutralizarea unui acid slab cu o bază tare, soluția rezultată prin hidroliză avînd în acest caz caracter bazic.

Prin dizolvarea în apă a sărurilor provenite dintr-un acid tare și o bază tare, soluția își menține caracterul neutru, întrucît este vorba numai despre un proces fizic de disociere (12.20), care nu este urmat de o reacție chimică de hidroliză. Valori neutre ale *p*H-ului se înregistrează și în cazul dizolvării unei sări formate dintr-un acid slab și o bază slabă, cu toate că are loc și o reacție de hidroliză.

1) Prin reacția de hidroliză a sărurilor formate de un acid slab și o bază tare (ex : hidroliza acetatului de sodiu — CH_3COO — Na) au loc următoarele reacții :

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+ \qquad (12.24)$$

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + HO^- \qquad (12.25)$$

$$H_2O + HA \rightleftharpoons H_3O + A^- \qquad (12.26)$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^- \qquad (12.27)$$

Scanned with OKEN Scanner

Constantele de echilibru corespunzătoare reacțiilor (12.25), (12.26), (12.27) fiind :

$$K_h = \frac{[HO^-][HA]}{[A^-]} \tag{12.28}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \tag{12.29}$$

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-] \tag{12.30}$$

constanta de hidroliză a reacției respective va fi egală cu :

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \tag{12.31}$$

iar caracterul soluției va fi bazic, hidroliza fiind cu atît mai înaintată cu cît acidul este mai slab.

Se definește gradul de hidroliză prin raportul dintre cantitatea de sare hidrolizată și cantitatea totală de sare dizolvată.

Prin urmare se poate scrie o relație similară legii diluției a lui Ostwald :

$$K_h = \frac{x^2 c}{1 - x} \tag{12.32}$$

în care c reprezintă concentrația inițială a sării, iar $1 - x$ fracțiunea nehidrolizată. În cazul unor valori foarte mici ale lui x relația (12.32) devine :

$$K_h = x^2 c \tag{12.33}$$

din care :

$$x = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \tag{12.34}$$

2) Prin hidroliza sării unui acid tare cu o bază slabă (ex. : hidroliza clorurii de amoniu) se obține o soluție cu caracter acid.

Reacția de hidroliză este :

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+ \tag{12.35}$$

Printr-un raționament similar celui făcut în cazul anterior se poate arăta că valoarea constantei de hidroliză este :

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \tag{12.36}$$

gradul de hidroliză fiind identic cu cel din relația (12.31).

Scanned with OKEN Scanner

3) Ecuația reacției de hidroliză a sării unui acid slab cu o bază slabă este :

$$A^- + B^+ + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH \qquad (12.37)$$

iar constanta de hidroliză are valoarea :

$$K_h = \frac{[HA]\,[BOH]}{[A^-][B^+]} \qquad (12.38)$$

Deoarece :

$$K_h = x^2 \qquad (12.39)$$

gradul de hidroliză al reacției este :

$$x = \sqrt{K_h} \qquad (12.40)$$

fiind aproape independent de concentrația inițială a sării.

Reacțiile de hidroliză reprezintă inversele reacțiilor de neutralizare.

12.6. REACȚII DE NEUTRALIZARE

Neutralizarea este reacția dintre un acid și o bază în urma căreia rezultă o sare și o moleculă de solvent. Ecuația generală a reacției de neutralizare este :

$$AH + BOH \rightleftharpoons AB + H_2O \qquad (12.41)$$

Ex. :

$$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O \qquad (12.42)$$

Avînd drept premiză teoria lui Brönsted asupra acizilor și bazelor, procesul de neutralizare constă din disocierea acidului și interacțiunea sa cu dizolvantul, în felul acesta generîndu-se ioni de hidroniu, ioni care interacționează apoi cu ionii de hidroxil ai bazei. Prin urmare neutralizarea se poate reprezenta schematic prin reacțiile :

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \qquad (12.43)$$

$$BOH + H_3O^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O + H_2O \qquad (12.44)$$

Ionii A^- și B^+ rămînînd în soluție. Scriind reacția de neutralizare

$$AH + BOH \rightleftharpoons A^- + BOH_2^+ \qquad (12.45$$

Scanned with OKEN Scanner

din care rezultă acidul și baza conjugată acidului și bazei intrate în reacție. Aceste produse pot reacționa cu un dizolvant amfiprotic conform ecuațiilor:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HO^- + AH \tag{12.46}$$

$$BOH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + BOH \tag{12.47}$$

refăcînd baza și acidul inițial. Apare evident că *procesul de neutralizare a acizilor și bazelor implică o variație* a *p*H-ului *soluției la punctul de echivalență*. Constanta de echilibru a reacției de neutralizare (12.45) este de forma:

$$K = \frac{a_A^- \cdot a_{BOH_2^+}}{a_{BOH}\, a_{AH}} . \tag{12.48}$$

Avînd în vedere faptul că tăria unui acid este determinată de tendința de cedare a protonului, constantele de aciditate ale acidului inițial respectiv acidului conjugat bazei inițiale sînt:

$$K_{AH} = \frac{a_A \cdot a_{H^+}}{a_{AH}} \tag{12.49}$$

și

$$K_{BOH_2^+} = \frac{a_{BOH}\, a_{H^+}}{a_{BOH_2^+}} \tag{12.50}$$

Înlocuind relațiile (12.49) și (12.50) în expresia (12.48) rezultă:

$$K_a = \frac{K_{AH}}{K_{BOH_2^+}} . \tag{12.51}$$

Prin urmare, *constanta de echilibru a unei reacții de neutralizare într-un dizolvant aprotic este determinată de tăria relativă dintre acidul inițial și cea a acidului conjugat al bazei ce participă la reacție.*

Reprezentînd grafic variația *p*H-ului unei soluții de acid în decursul unei reacții de neutralizare cu o bază, funcție de excesul de acid, respectiv de bază, din soluție, se obțin așa-numitele *curbe de neutralizare* (fig. 12.1).

Curbele de neutralizare pot fi clasificate în patru tipuri reprezentative, alura lor fiind determinată de tăria relativă a acidului și bazei.

a) Prin neutralizarea unui acid tare cu o bază tare (ex: acid clorhidric neutralizat cu hidroxid de potasiu) la punctul de echivalență — înțelegînd prin aceasta punctul în care numărul echivalenților de bază sînt egali cu cel al echivalenților de acid — are loc o trecere bruscă de la un *p*H acid la unul bazic, diferențele între cele două valori fiind

Scanned with OKEN Scanner

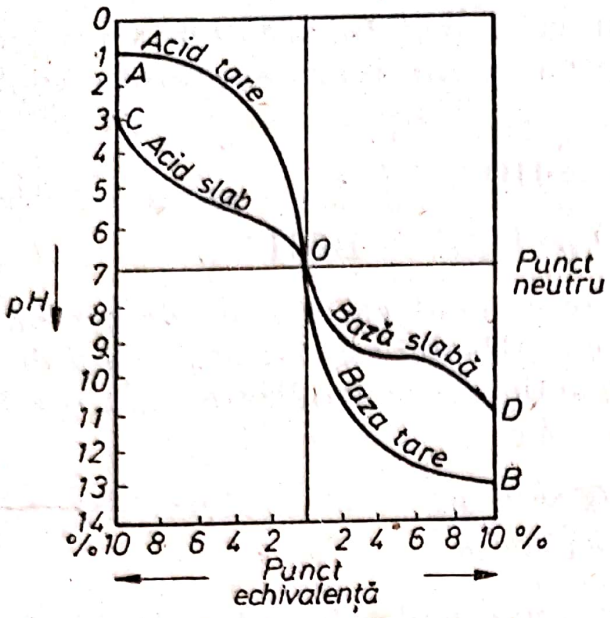


Fig. 12.1. Curbe de neutralizare.

foarte mari. Curba de neutralizare corespunzătoare în acest caz este *AOB*, simetrică atît față de *punctul de echivalență*, cît și față de *punctul neutru*.

b) Cînd se neutralizează un acid slab cu o bază tare (ex. : acid acetic neutralizat cu hidroxid de potasiu) curba de neutralizare *COB* nu este simetrică față de punctul neutru, iar punctul de echivalență se află în mediu bazic.

c) La neutralizarea unui acid tare cu o bază slabă (ex. : acid sulfuric neutralizat cu hidroxid amoniu) curba de neutralizare care se obține — *AOD* — este asimetrică față de punctul neutru, punctul de echivalență aflîndu-se în mediu bazic.

d) În cazul reacției de neutralizare a unui acid slab cu o bază slabă (ex. : acid acetic neutralizat cu hidroxid de amoniu) se obține o curbă de neutralizare — *COD* — relativ simetrică față de punctul neutru, fără a fi posibilă însă o determinare precisă a punctului de echivalență.

Pentru determinarea practică a punctului de echivalență al unei reacții de neutralizare se folosesc așa-numiții *indicatori de pH* — prin aceștia desemnîndu-se acele *substanțe care prin introducere într-un anumit mediu de reacție își schimbă proprietățile funcție de valoarea pH-ului existent. Proprietatea pe a cărei variație se bazează indicațiile furnizate de cei mai mulți indicatori este culoarea.*

Această proprietate a lor se datorește faptului că indicatorii pot exista în două forme conjugate : o formă cu caracter slab bazic InOH și una cu caracter slab acid InH, care în soluție apoasă se află în echilibru :

$$InH + H_2O \rightleftharpoons InOH + H_3O^+ \qquad (12.52)$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de echilibru a acestei reacții, numită constanta indicatorului K_{In} are valoarea :

$$K_{In} = \frac{[InOH][H_3O^+]}{[InH]} \qquad (12.53)$$

din care :

$$[H_3O^+] = K_{In} \frac{[InH]}{[InOH]} \qquad (12.54)$$

Concentrația ionilor de hidrogen dintr-o soluție în care se adaugă un indicator de concentrație minimă a cărei valoare este x în mediu acid și y în mediu bazic, va fi proporțională cu raportul intensităților culorilor celor două forme ale indicatorului.

$$[H_3O^+] = K_{In} \frac{[\text{culoarea } x]}{[\text{culoarea } y]} \qquad (12.55)$$

din care :

$$pH = \lg K_{In} - \lg \frac{[\text{culoarea } x]}{[\text{culoarea } y]} \qquad (12.56)$$

sau :

$$pH = pK_{In} + \lg \frac{[\text{culoarea } y]}{[\text{culoarea } x]} \qquad (12.57)$$

în care pK_{in} se numește exponentul indicatorului. *Schimbarea culorii unui indicator numită viraj* are loc într-un anumit interval de pH, numit *interval de viraj*. Datorită acestui fapt, determinarea punctului de echivalență al unei reacții necesită utilizarea unor amestecuri de indicatori — numiți indicatori micști, prin care se obține îngustarea netă a intervalului de viraj.

Indicatorii cei mai des utilizați sînt fenoftalina, al cărei interval de viraj este cuprins în valorile 8,2 și 10,0 ale pH-ului, în care culoarea acesteia trece de la incolor la roșu, metiloranjul, care se schimbă din roșu în galben în domeniul pH-ului 3,1—4,4, roșul de metil care la valori al pH-ului de 4,4—6,2 devine din roșu—galben și turnesolul — indicator a cărei culoare se schimbă de la albastru la roșu la un $pH < 7$ și invers, de la roșu la albastru cînd $pH > 7$.

Alegerea unuia sau altuia dintre acești indicatori pentru determinarea punctului de echivalență al unei reacții de neutralizare este determinată de tăria acidului și bazei reactante. Astfel, în reacția de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare se pot folosi atît indicatori care variază în mediu bazic (ex. : fenoftalina), cît și indicatori care variază în mediu acid (ex. : roșul de metil), în timp ce pentru reacția dintre un acid slab

Scanned with OKEN Scanner

cu o bază tare se utilizează numai indicatori a căror schimbare de culoare se traduce în mediu bazic, iar în cazul reacției dintre un acid tare cu o bază slabă — numai indicatori al căror interval de viraj se află în mediu acid.

12.7. REACȚII REVERSIBILE ȘI IREVERSIBILE. ECHILIBRUL CHIMIC ȘI LEGILE SALE

În majoritatea proceselor chimice, reacția are loc o anumită perioadă de timp, după care se oprește, fără ca transformarea respectivă să aibă loc integral. Astfel, în reacția de combinare a unei substanțe A cu o substanță B în anumite condiții de termperatură și presiune, procesul:

$$A + B \rightarrow AB \qquad (12.58)$$

se desfășoară pînă ce se stabilește o anumită proporție $x\%$ A : $x\%$ B : $y\%$ AB, după care, oricît s-ar mai menține în contact reactanții, reacția de combinare nu mai are loc.

Realizînd procesul invers, de descompunere a substanței AB în componenți:

$$AB \rightarrow A + B \qquad (12.59)$$

în aceleași condiții de presiune și temperatură ca și pentru reacția (12.58), proporția finală a substanțelor rezultate din reacție va fi $y\%$ AB ; $x\%$ A ; $x\%$ B.

(Ex.: prin încălzirea unui amestec echimolecular de H_2 și I_2 la 356°C se obține un amestec de 10% H_2, 10% I_2 și 80% HI, iar prin procesul invers, de încălzire a acidului iodhidric la 356°C se obține un amestec a cărui compoziție este identică cu a celui dintîi).

O astfel de reacție prin care, în condiții identice de temperatură și presiune se obțin aceleași proporții ale substanțelor în amestecul rezultant — proporții ce definesc starea de echilibru indiferent dacă se pornește de la substanțele scrise în membrul drept sau de la cele din membrul stîng al ecuației *poartă numele de reacție reversibilă.*

Avînd în vedere această definiție, apare evident că ecuațiile (12.58) și (12.59) reprezintă de fapt aceeași reacție și, prin urmare, se pot unifica sub forma:

$$A + B \rightleftharpoons AB \qquad (12.60)$$

Scanned with OKEN Scanner

Există însă reacții pentru care transformarea substanțelor A și B în AB luate în proporții stoechiometrice, decurge integral. Încercînd realizarea reacției inverse de trecere a substanței AB în componenții A și B, în aceleași condiții de temperatură și presiune în care a decurs prima reacție, se constată că este o imposibilitate, deci formularea (12.58) și implicit (12.59) a procesului devine incorectă. (Ex. : reacția dintre $BaCl_2$ și Na_2SO_4 din care rezultă precipitatul de $BaSO_4$ și NaCl). *Reacțiile la care, după stabilirea echilibrului chimic, randamentul este de 100%, reacția fiind totală, se numesc reacții inversibile.*

Noțiunea de reacție inversibilă nu poate fi considerată însă în sens absolut, deoarece s-a demonstrat că în orice reacție rămîne o anumită cantitate de reactant nereacționată, deci există o stare de echilibru chimic, ce este însă deplasat extrem într-un sens sau în celălalt. Prin urmare, în mod practic se vor defini din punctul de vedere al echilibrului chimic două tipuri de reacții — *reacții reversibile și reacții ireversibile.*

La atingerea stării de echilibru pentru anumite valori ale parametrilor temperatură și presiune, reacția încetează aparent și substanțele inițiale, precum și substanțele noi formate apar în concentrații exact determinate. Această staționaritate a sistemului la echilibru poate fi reală sau numai aparentă, în primul caz nemaiavînd loc nici o reacție între componentele sistemului, iar în al doilea datorîndu-se faptului că au loc continuu și simultan reacții în ambele sensuri, ceea ce determină o egalitate între numărul de moli ce se transformă într-un sens, cu numărul de moli ce se transformă în reacția care se desfășoară în sens invers.

În primul caz se vorbește de un echilibru nestabil datorat inerției chimice a moleculelor sistemului, iar în al doilea se poate vorbi într-adevăr de atingerea stării de echilibru a sistemului.

Pentru a determina în mod practic dacă un sistem se află într-un echilibru nestabil sau într-unul veritabil există două metode : se experimentează reacții de ambele sensuri și se constată dacă se ajunge la aceeași compoziție a amestecului — ceea ce indică atingerea echilibrului chimic sau se exercită o modificare extrem de redusă a unuia din parametrii sistemului ; în cazul unui echilibru veritabil, echilibrul sistemului se va deplasa puțin, în timp ce pentru un echilibru cvasistabil, modificarea adusă sau nu va afecta sistemul, sau va produce o transformare radicală a acestuia.

Considerînd o reacție reversibilă

$$A + B + \ldots \rightleftharpoons M + N + \ldots \qquad (12.61)$$

concentrațiile la echilibru sînt determinate de concentrațiile inițiale ale reactanților. Guldberg și Waage (1867) *enunță legea acțiunii maselor prin care arată că raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților pentru o reacție chi-*

Scanned with OKEN Scanner

mică aflată la echilibru are o valoare constantă K, numită constanta de echilibru a reacției :

$$K = \frac{C_M C_N \cdots}{C_A C_B \cdots} \tag{12.62}$$

Legea acțiunii maselor poate fi dedusă cinetic cu ajutorul vitezelor de reacție. Considerînd că reacția decurge de la stînga la dreapta — viteza de reacție este :

$$v_1 = K_1 C_A C_B \ldots \tag{12.63}$$

În cazul desfășurării reacției inverse, de la dreapta la stînga, viteza de reacție are valoarea :

$$v_2 = K_2 C_M C_N \ldots \tag{12.64}$$

Deoarece la starea de echilibru vitezele celor două reacții sînt egale, $v_1 = v_2$ se poate scrie :

$$K_1 C_A C_B \ldots = K_2 C_M C_N \ldots \tag{12.65}$$

din care :

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_M C_N \cdots}{C_A C_B} = K \tag{12.66}$$

Prin urmare, în cazul unei reacții de echilibru care se desfășoară la o anumită temperatură, constanta de echilibru a reacției este egală cu raportul constantelor de viteză ale reacțiilor directă (citind ecuația chimică de la stînga la dreapta) și inversă (considerînd că reacția decurge de la dreapta la stînga).

Legea acțiunii maselor permite calcularea concentrațiilor tuturor componentelor unui sistem la echilibru, aflat la o anumită temperatură, dacă sînt cunoscute concentrațiile inițiale ale componenților și constanta de echilibru a reacției la acea temperatură.

Principiul lui le Chatêlier. Din cele arătate anterior s-a văzut că parametrii extrinseci ai unui sistem (temperatură, presiune) influențează asupra echilibrului reacțiilor chimice. Modul în care acționează acești parametri asupra unui sistem aflat la echilibru este indicat de *principiul lui Le Chatêlier care se enunță astfel : Dacă se modifică unul din factorii de care depinde starea unui sistem în echilibru* (presiune, temperatură, concentrația reactanților), *sistemul evoluează astfel încît să micșoreze pe cît posibil influența perturbatoare*". Din această cauză principiul lui le Chatêlier este cunoscut și sub numele de „*principiul diminuării constrîngerii*".

Conform acestuia, în cazul în care se acționează asupra parametrului temperatură al unui sistem aflat la echilibru, prin ridicarea valorii acestuia, sistemul se va modifica în sensul producerii reacției care să diminueze constrîngerea, deci a reacției în care se absoarbe căldură; dacă, dimpotrivă, se coboară temperatura sistemului, acesta se va deplasa către reacția inversă, din care rezultă căldura.

Prin urmare, temperaturile ridicate favorizează reacțiile endoterme, iar cele coborîte reacțiile exoterme.

Temperatura acționează și asupra solubilității substanțelor astfel: substanțele solubile (ex. Na_2CO_3) prin încălzire își micșorează solubilitatea, în timp ce solubilitatea substanțelor solubile endoterm crește prin ridicarea temperaturii (ex.: NH_4Cl); există și substanțe a căror solubilitate nu este influențată de temperatură (ex.: NaCl).

Influența presiunii asupra echilibrului chimic al unei reacții se face simțită mai ales în cazul sistemelor gazoase. Spre exemplu în sinteza amoniacului din elemente

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad (12.67)$$

din patru volume de reactanți, rezultă două volume de produși de reacție. Avînd în vedere legea transformării izoterme a gazelor ideale, prin care se arată că produsul între volumul și presiunea unui gaz aflat la temperatură constantă se menține la aceeași valoare în tot timpul transformării, apare evident că micșorarea volumului sistemului care se obține prin desfășurarea reacției directe implică pentru menținerea echilibrului, mărimea presiunii. Prin urmare, la presiuni mari va avea loc reacția de sinteză a amoniacului, în timp ce la presiuni scăzute va avea loc descompunerea acestuia în elementele componente.

Variația presiunii produce și modificarea echilibrului de fază a unui sistem; prin creșterea presiunii de vapori, sistemul are tendința de a-și micșora volumul, ceea ce se manifestă prin fenomenele de condensare sau solidificare a sistemului respectiv.

Studiind reacția de disociere

$$AgCl \rightarrow Ag^+ + Cl^- \qquad (12.68)$$

a cărei constantă de echilibru este:

$$K = \frac{C_{Ag^+} C_{Cl^-}}{C_{AgCl}} \qquad (12.69)$$

se constată că prin adăugarea de ioni de clor în soluție, constanta de echilibru avînd tendința de a rămîne neschimbată, se va forma clorură de argint pînă la epuizarea totală a ionilor de argint.

Scanned with OKEN Scanner

12.8. REACȚII CATALIZATE

Berzelius (1836) *definește catalizatorii ca fiind materialele care determină anumite substanțe sau amestecuri de substanțe să reacționeze*; Ostwald (1894) arată că, prin introducerea unui catalizator într-o substanță sau într-un amestec reactant a cărui viteză de reacție este extrem de mică, în unele cazuri imperceptibilă, viteza de reacție se mărește. Aparent, catalizatorul nu ia parte la reacție, regăsindu-se cantitativ și calitativ în produșii de reacție.

Catalizatorii au proprietatea de a declanșa sau accelera numai reacțiile posibile termodinamic, ce decurg spontan cu descreșterea entalpiei de reacție, fără însă a putea determina producerea unor reacții imposibile din punct de vedere termodinamic, întrucît, în acest din urmă caz ar fi necesară generarea unei energii suplimentare, ceea ce ar contrazice principiul I al termodinamicei.

În cazul unei reacții de ordinul I catalizată în fază omogenă lichidă de o substanță X.

$$A + X \rightarrow \text{produși} + X \tag{12.70}$$

reacția devine de ordinul II, viteza de reacție fiind:

$$\frac{dc_A}{dt} = KC_AC_X \tag{12.71}$$

Întrucît catalizatorul se regăsește integral în produșii de reacție, concentrația acestuia C_x menținîndu-se constantă, se poate scrie constanta de viteză sub forma:

$$k = k_cC_x \tag{12.72}$$

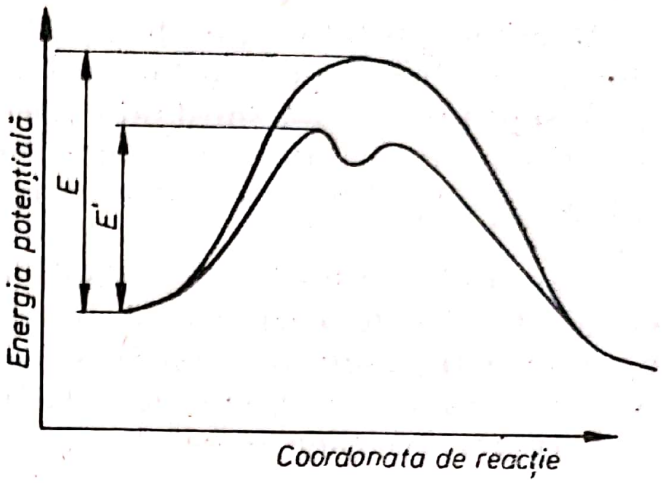
în care k_c este constanta catalitică, reprezentînd măsura eficacității catalizatorului.

Prin urmare, catalizatorul este o substanță a cărui concentrație apare în ecuația cinetică, fără a apărea însă și în ecuația chimică stoechiometrică.

Indiferent de ordinul reacției, catalizatorul intervine în reacție combinîndu-se cu unul sau mai mulți reactanți, formînd intermediari nestabili, care se descompun ulterior, dînd naștere la produși de reacție și regenerînd catalizatorul. Pentru formarea compușilor intermediari pledează atît modificarea vitezei de reacție de către catalizator, cît și faptul că, în unele cazuri, din același sau aceiași reactanți se obțin produși de reacție diferiți, funcție de natura catalizatorului utilizat.

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 12.2. Reprezentarea grafică a energiei de activare a unei reacții.



Reprezentînd grafic energia de activare a unei reacții necatalizate E și a aceleiași reacții catalizate E' (fig. 12.2) se constată că valoarea acesteia din urmă este mai mică ; energia potențială a compusului intermediar se reprezintă printr-un minim despărțit de reactanți și de produși prin două *bariere de energie.*

În cazul reacțiilor reversibile, catalizatorul mărește atît viteza reacției directe, cît și pe aceea a reacției inverse.

În cazul unei reacții reversibile de ordinul I catalizată în fază omogenă de o substanță X :

$$A + X \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftharpoons}} B + X \tag{12.73}$$

Viteza reacției directe este

$$v_1 = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_x \tag{12.74}$$

iar a celei inverse are valoarea

$$v_2 = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_B C_x \tag{12.75}$$

Constanta de echilibru a reacției catalizate

$$K = \frac{k_1}{k_2} \tag{12.76}$$

are, prin urmare, aceeași valoare cu cea a constantei de echilibru a reacției necatalizate, *deci utilizarea catalizatorilor de reacție mărește vitezele de reacție, micșorînd durata necesară stabilirii echilibrului chimic, fără a modifica valoarea constantei de echilibru.*

Scanned with OKEN Scanner

Marea majoritate a catalizatorilor folosiți în reacțiile chimice în mediu omogen lichid au caracter acid sau bazic, în primul caz substratul, înțelegînd prin acesta substanța sau amestecul de substanțe asupra cărora acționează catalizatorul, funcționînd ca o bază, care generează un cation, iar în cel de al doilea, avînd rolul unui acid, din care rezultă un anion.

Majoritatea substanțelor avînd un caracter amfoter, reacțiile pot fi catalizate atît de acizi, cît și de baze. Constanta catalitică globală k_c a unei reacții catalizate de acizi și baze este egală cu suma constantelor catalitice a reacției produse de solvent k_o și a sumelor acțiunii catalitice — a tuturor acizilor și bazelor:

$$k = k_o + \Sigma k_{AH} C_{AH} + \Sigma k_{BOH} C_{BOH} \qquad (12.77)$$

Majoritatea reacțiilor de cataliză în mediu omogen sînt din domeniul chimiei organice.

În reacțiile de cataliză eterogenă catalizatorul este de obicei solid, iar substratul este gazos sau lichid. Cataliza eterogenă are numeroase aplicații în industria chimică mai ales în reacțiile de oxidare (ex: oxidarea SO_2 la SO_3), de reducere sau de hidrogenare (ex.: sinteza amoniacului) și de cracare a hidrocarburilor.

Van't Hoff arată că efectul de accelerare a reacțiilor prin cataliză eterogenă se datorește fenomenului de absorbție fizică a reactanților pe suprafața catalizatorilor solizi, avînd ca urmare o creștere a concentrațiilor locale. În felul acesta nu este explicată însă nici specificitatea catalizatorilor, prin aceasta înțelegînd proprietatea acestora de a acționa numai asupra unui anumit grup de substanțe sau chiar asupra uneia singure (absorbția lor preferențială), nici lipsa unor corelații directe între puterea absorbantă și activitatea catalitică.

Teoria lui I. Langmuir (1916) — I. N. Hishelt Wood (1926) *arată că în fenomenul de cataliză are loc și o absorbție chimică a moleculelor reactanților, proces care, după* A. C. Baladin (1929) *comportă următoarele faze: difuziunea moleculelor reactante spre suprafața de contact, orientarea acestora în cîmpul suprafeței, absorbția moleculelor și deformarea legăturilor, reacția chimică propriu-zisă* între moleculele absorbite sau între acestea și alte molecule neabsorbite, *desorbția produselor și difuziunea acestora.*

Funcție de teoria forțelor de interacțiune moleculară adsorbția - suprafață catalitică, procesul de adsorbție poate fi: fizic — atunci cînd aceste forțe sînt slabe și chimic în cazul în care iau naștere forțe puternice de interacțiune.

Adsorbția fizică (adsorbția prin forțe van der Waals) are loc la temperaturi joase, căldura de adsorbție fiind mică, de ordinul unităților de kilocalorii pe mol, iar procesul fiind instantaneu.

Scanned with OKEN Scanner

În procesul de adsorbție chimică sau chimiosorbție se degajă o cantitate de căldură avînd valori similare celor ale reacțiilor chimice obișnuite, fenomenul decurgînd lent, viteza sa mărindu-se odată cu creșterea temperaturii.

Pornind de la observația că activitatea unui catalizator este cu atît mai mare, cu cît suprafața sa specifică este mai mare (este mai fin divizat) și cu cît temperatura la care a fost preparat și utilizat a fost mai joasă, J. B. Taylor (1926) *a ajuns la concluzia că activitatea catalitică a unui catalizator se datorește existenței unor centre active pe suprafața sa*, definite de S. S. Roginski (1930) ca fiind regiunile neomogene ale rețelei cristaline, deci reprezentînd numai o fracțiune din suprafața totală a catalizatorului. Conform acestei teorii numită teoria structurală a centrelor active, între catalizatorul suport și reactantul adsorbit există o serie de reacții geometrice, cataliza avînd loc doar în momentul în care acestea sînt favorabile desfășurării procesului. Un centru de pe suprafața catalizatorului transformă un mare număr de molecule de reactanți ; activitatea acestuia poate crește însă prin adăugarea unor mici cantități de substanțe străine numite promotori (ex. : adaos 2% aluminat de potasiu la un catalizator de fier metalic pentru catalizarea sintezei amoniacului din elemente). Există însă anumite substanțe (H_3P, H_2S), numite otrăvuri de catalizator care, fixîndu-se pe suprafața de contact, blochează centrele active și împiedică desfășurarea în continuare a reacțiilor de cataliză.

Un tip aparte de reacții de cataliză sînt reacțiile enzimatice, în care catalizatorii respectivi — enzimele, sînt compușii organici macromoleculari produși ai celulelor vii care se combină cu moleculele substanțelor formînd compuși chimici datorită cărora acestea din urmă sînt activate.

Scanned with OKEN Scanner

13. EFECTUL TERMIC AL REACȚIILOR CHIMICE

13.1. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII

Unul și același corp poate să existe sub diferite stări fizice în funcție de temperatură și presiune : apa poate să se solidifice sau să vaporizeze fără ca natura, compoziția sa chimică, să fie modificate chiar dacă se repetă aceste transformări.

Termodinamica se ocupă în particular de trecerea corpurilor de la o stare la alta, de condițiile și legile care dirijează aceste transformări.

Nu se poate trece de la o stare solidă la stare lichidă sau la cea de vapori într-un fel oarecare. Condițiile de presiune și de temperatură sînt impuse de natură. De asemenea, reacțiile chimice nu se petrec fără ca să se îndeplinească unele condiții. Scopul termodinamicii chimice constă în a preciza aceste legi.

Starea unui sistem se poate defini de un număr de parametri : temperatură, presiune, compoziția chimică, stare electrică sau magnetică etc.

Noțiunea de sistem definită mai înainte se poate reformula în accepțiunea termodinamică ca un ansamblu de corpuri ; sub diverse stări fizice care se poate izola material chiar și imaginar de tot ceea ce este exterior ; tot ceea ce este în afara sistemului este mediu exterior.

Sistemele studiate de termodinamică sînt :

— *omogene* — cînd ele includ o singură fază ;

— *eterogene* — dacă includ mai multe faze.

De asemenea, se utilizează noțiunea de *sisteme închise*, precizînd astfel că nici un fel de schimb de materie nu se poate produce între sistem și mediul exterior.

Scanned with OKEN Scanner

Un sistem izolat este un sistem ipotetic care nu schimbă nici materia nici energia cu mediul extern. Un recipient închis cu o membrană izolatoare constituie un sistem izolat.

Un sistem poate suferi transformări succesive ca la sfîrșit să se găsească în starea lui inițială. Se zice în acest caz că el a descris un *ciclu.*

Cînd un sistem trece dintr-o stare în alta se spune că el a parcurs *un drum.* Duacă acest drum poate fi parcurs într-un sens sau în altul, drumul este considerat reversibil.

Termodinamica este o ramură a fizicii clasice care studiază efectele energetice ce decurg în urma unor procese fizice sau chimice în cadrul unui sistem.

Termodinamica chimică constă în aplicarea legilor generale ale termodinamicii la fenomene chimice și fizico-chimice, deci studiază condițiile de stabilitate ale unui sistem chimic și legile după care acestea se transformă pentru atingerea stării de echilibru care-i oferă stabilitatea maximă. *Un sistem termodinamic interacționează cu mediul înconjurător numai prin transmitere de căldură și lucru mecanic.*

Termodinamica chimică utilizează numai date referitoare la stările inițiale și finale ale sistemelor chimice, ignorîndu-le pe cele intermediare în scopul de a prevedea posibilitatea desfășurării unei anumite reacții chimice și modul de deplasare al echilibrului în sistem, funcție de variația parametrilor: temperatură, presiune, concentrație.

J. R. Mayer (1842) enunța principiul I al termodinamicii sau legea conservării energiei, demonstrînd echivalența căldurii cu lucrul mecanic. Prin analogie cu principiul conservării masei, se poate spune că *energia nu poate fi creată sau distrusă, ci numai transformată dintr-o formă în alta.* În consecință nu se poate concepe așa-numitul *perpetuum mobile de speța I* materializat printr-o mașină care să producă energie, fără ca simultan să dispară o altă formă de energie. În cazul trecerii unui sistem izolat de la o stare inițială la o stare finală pe diferite căi 1, 2, 3... se constată că raportul dintre diferența valorilor lucrului mecanic schimbat de sistem cu exteriorul și diferența cantităților corespunzătoare de energie primite sau cedate are o valoare constantă J, numită echivalentul mecanic al caloriei

$$J = \frac{W_2 - W_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{W_3 - W_2}{Q_3 - Q_2} = \cdots = 4{,}16 \cdot 10^7 \text{ erg} \qquad (13.1)$$

Din relația (13.1) rezultă:

$$JQ_1 + W_1 = JQ_2 + W_2 = JQ_3 + W_3 = \cdots = k. \qquad (13.2)$$

Prin urmare, suma dintre lucrul mecanic și căldura schimbată cu exteriorul într-o transformare oarecare este independentă de felul transformării, fiind dependentă doar de stările inițiale și finale ale ei.

Scanned with OKEN Scanner

13.2. ENERGIE INTERNĂ. ENTALPIE

Un sistem este în *echilibru termodinamic* atunci cînd prin menținerea condițiilor exterioare nemodificate nu se produce nici o schimbare în interiorul sistemului. În momentul în care se produce o variație a condițiilor externe sistemului, echilibrul acestuia se deplasează.

Un sistem este reversibil în condițiile în care este posibil ca, după ce a suferit o transformare trecînd de la o stare inițială la una finală, sistemul să poată fi readus la starea inițială pe aceeași cale.

Un sistem chimic aflat la echilibru are o energie bine determinată, care este suma energiilor de translație, de rotație, de atracție și de respingere a particulelor, energia chimică, electronică, nucleară, de radiație și de gravitație a moleculelor.

Energia cinetică a mișcării moleculelor conținută într-un mol de substanță se numește energie internă U. Ea reprezintă o funcție de stare, deci pentru un sistem pentru care doi dintre parametrii temperatură, volum, presiune sînt cunoscuți, în mod implicit este determinat și cel de-al treilea.

Spre deosebire de energia internă, lucrul mecanic și căldura nu sînt funcții de stare, deci nu există teoreme de conservare a căldurii și lucrului mecanic. Corelația dintre aceste două noțiuni cu parametrii de stare a sistemului dat se poate realiza însă prin intermediul energiei interne, diferența dintre valorile acesteia pentru starea inițială și starea finală a sistemului reprezentînd tocmai valoarea constantei k din relația (13.2). Deci:

$$JQ + W = U_2 - U_1 = k. \tag{13.3}$$

Variația energiei interne este egală cu suma schimbărilor de energie ce au avut loc prin efecte mecanice, termice, electrice și magnetice.

Pentru transformările reversibile în ciclu închis, principiul I al termodinamicii arată egalitatea dintre lucrul mecanic efectuat de sistem și cantitatea de căldură primită, deci, luîndu-se pentru ambele drept unitate de măsură caloria, se poate scrie:

$$Q = -W. \tag{13.4}$$

Cînd transformarea nu are loc în ciclu închis (cazul sistemelor chimice), se produce o variație a energiei interne egală cu suma dintre cantitatea de căldură primită și lucrul mecanic efectuat:

$$U = Q + W. \tag{13.5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Suma dintre variația energiei interne ΔU a unui mol de substanță aflat la presiune constantă p și lucrul mecanic efectuat printr-o variație de volum ΔV reprezintă variația entalpiei sistemului chimic — ΔH

$$H = \Delta U + p\Delta V. \tag{13.6}$$

Prin urmare, se poate defini o nouă mărime termodinamică caracteristică unui sistem chimic — *entalpia* H — ca fiind suma dintre energia internă și produsul dintre presiunea și volumul sistemului :

$$H = U + pV. \tag{13.7}$$

Energia internă și entalpia depind de cantitățile de substanțe, deci reprezintă proprietăți extensive ale acestora.

13.3. CAPACITATE CALORICĂ

Prin capacitate calorică a unei substanțe se înțelege cantitatea de căldură necesară pentru a-i ridica temperatura cu un grad.

Cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui mol de substanță cu un grad poartă numele de *capacitate calorică molară* sau *căldură molară* — C, iar cantitatea de căldură necesară a ridica temperatura unui gram de substanță cu un grad se numește *căldură specifică* a acelei substanțe C_l. Prin urmare, între aceste două noțiuni există relația :

$$C = C_l\, M, \tag{13.8}$$

în care M reprezintă masa molară a substanței respective.

Capacitatea calorică a unui sistem chimic este dată de produsul dintre căldura specifică și masa substanței respective, sau de produsul dintre căldura molară și numărul de moli de substanță din sistem. În cazul reacțiilor ce decurg în condiții izoterme și izobare se definește *căldura molară la presiune constantă* — C_p, iar în cazul desfășurării unei transformări în condiții izoterme și izocore, caracteristica similară este *căldura molară la volum constant* — C_v.

Notînd cu dq_p și dq_v cantitățile infinitezimale de căldură absorbite de un mol de substanță la presiune constantă, respectiv volum constant la o variație dT foarte mică de temperatură, căldurile molare sînt :

$$C_p = \frac{dq_p}{dT}\,; \quad C_v = \frac{dq_v}{dT}\,. \tag{13.9}$$

Deoarece o cantitate de căldură dq_p absorbită de un mol de substanță la presiune constantă îi mărește entalpia cu dH, iar o cantitate de căldură

Scanned with OKEN Scanner

dq_v absorbită de un mol de substanță la volum constant îi mărește energia internă cu dU, se pot înlocui valorile dq_p și dq_v din relațiile (13.8) cu dH, respectiv dU, obținîndu-se :

$$C_p = \frac{dH}{dT}; \qquad C_v = \frac{dU}{dT}. \tag{13.10}$$

Rolul pe care funcția U îl are în procesele izocore este același cu al entalpiei H în procesele izobare.

13.4. CĂLDURA DE REACȚIE

Pornind de la observația că reacțiile chimice sînt însoțite de schimburi de căldură, J. Thompson și M. Berthelot fac o serie de determinări pentru stabilirea cantităților de căldură degajate sau absorbite, în procesul de desfășurare al reacțiilor chimice, punînd în felul acesta bazele *termochimiei*, acea ramură a chimiei fizice care studiază schimburile de căldură ce însoțesc reacțiile chimice.

Deoarece substanțele au conținuturi diferite de energie, respectarea principiului conservării energiei cere ca diferența dintre suma energiilor reactanților și a energiilor produșilor de reacție să fie compensată prin cedarea sau absorbția de căldură în decursul desfășurării reacțiilor, după cum această diferență are valori pozitive sau negative.

Se definește căldura de reacție ca fiind cantitatea de căldură degajată sau absorbită într-o reacție. Determinarea experimentală a căldurilor de reacție se face prin măsurători calorimetrice. În cazul în care transformarea are loc în condiții izobare și izoterme (de obicei, la presiune atmosferică) cu variație de volum, cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul se numește căldură de reacție la presiune constantă sau entalpie de reacție și se notează cu ΔH.

Deoarece valorile entalpiilor substanțelor sînt diferite, prin reacții chimice, valoarea entalpiilor produșilor de reacție se va deosebi de aceea a reactanților, ceea ce duce conform principiului I al termodinamicii, la o degajare sau o absorbție de energie în cursul reacției. Prin urmare, căldura de reacție la presiune constantă sau entalpia de reacție la o anumită temperatură este dată de diferența între suma entalpiilor produșilor ΣHp și suma entalpiilor reactanților ΣHr

$$\Delta H = \Sigma Hp - \Sigma Hr. \tag{13.11}$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul reacțiilor care se desfășoară în condiții izocore și izoterme, cantitatea de căldură transferată între sistem și mediu este numită căldură de reacție la volum constant sau *energie de reacție* și se notează cu ΔU.

Analog entalpiei de reacție, energia de reacție reprezintă diferența dintre suma energiilor interne ale produșilor ΣUp și suma energiilor interne ale reactanților — ΣUr :

$$\Delta U = \Sigma Up - \Sigma Ur. \qquad (13.12)$$

Atunci cînd atît reactanții cît și produșii de reacție sînt substanțe solide sau lichide, variația de volum poate fi neglijată, valorile ΔU sau ΔH devenind egale ; situația este similară în cazul în care toate substanțele participante la reacție sînt în stare gazoasă și reacția decurge fără variația numărului de moli.

Reacțiile în care are loc o degajare de căldură se numesc exoterme, ΔH, respectiv ΔU notîndu-se cu semnul minus, iar cele în care are loc o absorbție de căldură poartă numele de reacții endoterme, valorilor căldurii de reacție atribuindu-li-se semnul plus. Pentru scrierea corectă din punct de vedere termic a ecuației unei reacții este necesar să se indice starea de agregare : solidă (*s*), lichidă (*l*) sau gazoasă (*g*) a substanțelor participante ; substanțele aflate în soluție apoasă diluată sînt indicate cu simbolul (*aq*).

De exemplu, ecuația termochimică :

$$Ca_{(s)} + 1/2\ O_{2(g)} = CaO_{(s)}\ \Delta H = -151{,}85\ \text{kcal/mol} \qquad (13.13)$$

arată că prin reacția de ardere a 1 mol de calciu solid cu 1/2 moli oxigen gazos se obține 1 mol de oxid de calciu solid și se degajă 151,85 kcal.

Ecuația termochimică a sintezei acidului iodhidric direct din elemente:

$$H_{2(g)} + I_{2(s)} = 2HI_{(g)}\ \Delta H = 11{,}95\ \text{kcal/mol} \qquad (13.14)$$

indică faptul că prin combinarea a 1 mol de hidrogen gazos cu 1 mol de iod solid se obține 1 mol de acid iodhidric gazos și se absorb 11,95 kcal.

Prin ecuația termochimică :

$$Zn_{(s)} = CuSO_{4(a_2)} = ZnSO_{4(aq)} + Cu_{(s)}\ \Delta H = -55{,}2\ \text{kcal/mol} \qquad (13.15)$$

se arată că prin reacția dintre 1 mol zinc solid și 1 mol sulfat de cupru aflat în soluție apoasă se formează 1 mol de cupru solid și 1 mol de sulfat de zinc în soluție, degajîndu-se totodată 55,2 kcal.

Pentru a determina entalpia unei reacții ΔH nu este necesar să se cunoască valorile absolute ale entalpiilor H substanțelor care iau parte la reacție, ci se utilizează entalpiile la 298°K, numite *entalpii standard*

Scanned with OKEN Scanner

ale substanțelor. Starea standard a gazelor este aceea a unui gaz ideal la presiunea de 1 at iar pentru lichide și solide este starea de substanță pură; în cazul solidelor prezentînd fenomenul de polimorfism se ia în considerare forma polimorfă de maximă stabilitate la temperatura standard. Căldura de reacție degajată sau absorbită la obținerea unui mol de substanță din elementele componente poartă numele de *căldură de formare.* Prin urmare, valorile ΔH din ecuațiile (13.13) și (13.14) reprezintă căldurile de formare ale oxidului de calciu, respectiv acidului iodhidric, spre deosebire de valoarea ΔH din ecuația (13.15) care nu este căldura de formare a sulfatului de zinc.

Cantitatea de căldură care intervine la formarea unui mol de substanță din elemente la 298°K și o atmosferă se numește *căldură de formare standard* și se notează $\Delta H°$.

Astfel, în reacția de formare a bioxidului de carbon din grafit — care reprezintă forma stabilă a carbonului în condiții standard :

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H° = -94{,}03 \text{ kcal/mol} \qquad (13.16)$$

se degajă căldura de formare standard a bioxidului de carbon, avînd valoarea de 94,03 kcal/mol.

S-a stabilit în mod arbitrar că toate elementele în stare standard au conținut caloric nul, indiferent de temperatură.

Pe baza principiului conservării energiei se poate calcula căldura unei reacții efectuînd diferența dintre suma căldurilor de formare standard ale compușilor rezultați din reacție și aceeași sumă pentru substanțele intrate în reacție.

Astfel, cunoscîndu-se căldurile de formare standard ale substanțelor :

$NaBr : \Delta H° = -86{,}73$ kcal/mol
$AgNO_3 : \Delta H° = -29{,}4$ kcal/mol
$AgBr : \Delta H° = -24{,}0$ kcal/mol
$NaNO_3 : \Delta H° = -111{,}72$ kcal/mol

se poate calcula căldura de reacție în cazul transformării chimice :

$$NaBr_{(s)} + AgNO_{3(s)} = AgBr_{(s)} + NaNO_{3(s)} \qquad (13.18)$$

$$\Delta H = (-86{,}73) + (-29{,}4) - (-24{,}0) - (-111{,}72) = -19{,}59 = \text{kcal/mol}$$

În cazul compușilor organici a căror căldură de formare nu se poate determina direct prin măsurători calorimetrice, valoarea ei se poate calcula indirect prin diferența dintre căldurile de ardere ale compușilor reactanți și cele ale substanțelor rezultante.

Prin *căldura molară de combustie sau căldura de ardere* se înțelege căldura degajată la arderea compusului respectiv.

Scanned with OKEN Scanner

Prin dizolvarea unei substanțe într-un dizolvant au loc interacțiuni între moleculele sau ionii substanței și cele ale dizolvantului, cauzate de diferențele dintre cele două tipuri de molecule în ceea ce privește caracterul acid sau bazic, de acțiunile dipol-dipol, de formarea unor legături de hidrogen sau a unor combinații complexe, de procesele de solvatare sau, în cazul dizolvării unui cristal, de energia rețelei sale. Ca urmare a acestor interacțiuni, la dizolvarea unei substanțe într-un solvent se degajă sau se absoarbe o anumită cantitate de căldură numită *căldură de dizolvare*. Aceasta ia valori negative, deci este cedată de sistem mediului, în cazul în care energia eliberată la interacțiunea moleculelor sau ionilor substanței cu moleculele dizolvantului este mai mare decît energia de dizolvare a moleculelor sau ionilor din rețea și invers. Căldura de dizolvare în cazul unor compuși asemănători chimic are valori foarte mici, practic neglijabile.

Căldura de dizolvare a unui compus dat într-un anumit solvent este funcție de cantitatea de dizolvant, atingînd un maxim la diluție infinită, practic, 1 mol substanță : 200—1000 moli dizolvant. Prin urmare, se va defini o căldură de dizolvare diferențială ca fiind efectul termic produs de dizolvarea unei cantități de component într-o cantitate de soluție atît de mare, încît compoziția ei să poată fi considerată constantă și o căldură de dizolvare integrală reprezentînd efectul termic al dizolvării unei cantități date de substanță într-o cantitate determinată de solvent.

În cazul dizolvării a două lichide pure unul în celălalt, căldura schimbată de sistem cu mediul se numește căldură de amestecare.

Prin reacția de neutralizare a unui mol de acid cu un mol de bază are loc un transfer de căldură — sistem reacție-mediu, cantitatea de căldură cedată purtînd numele de *căldură de neutralizare*. S-a constatat experimental că în cazul în care are loc neutralizarea unui acid tare cu o bază tare în soluție apoasă la diluție infinită, căldura de neutralizare la 18°C și 1 at este independentă de natura substanțelor reactante, avînd valoarea — 13,7 kcal/mol —, ceea ce dovedește că în toate cazurile, ecuația reacției de neutralizare a acizilor tari cu baze tari este :

$$H^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -13{,}7 \text{ kcal/mol} \qquad (13.19)$$

sau

$$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -13{,}5 \text{ kcal/mol.}$$

Căldurile de neutralizare ale acizilor și bazelor slabe sînt mai mici, deoarece după neutralizarea primilor ioni H^+ și HO^- echilibrul se deplasează în sensul de desfășurare al procesului de disociere, proces care este endoterm. În anumite cazuri, apar fenomene exoterme de hidratare a ionilor stării generate, sau, în cazul acidului fluorhidric, are loc o depolimerizare endotermă, astfel că pentru a calcula căldura de neutralizare este necesar să se ia în considerație toate aceste fenomene.

Scanned with OKEN Scanner

13.5. LEGILE TERMOCHIMIEI

A. L. Lavoisier şi P. S. de Laplace (1780) *enunţa legea identităţii valorice a căldurii de formare cu cea de descompunere, conform căreia cantitatea de căldură necesară descompunerii unei substanţe compuse în elementele constitutive este egală cu cantitatea de căldură care se dezvoltă la formarea sa din elemente.*

De exemplu, prin reacţia de formare a unui mol de apă

$$H_{2(g)} + {}^1/_2O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -63{,}8 \text{ kcal/mol} \qquad (13.20)$$

se degajă 63,8 kcal, iar în reacţia inversă, de descompunere a apei

$$H_2O_{(l)} = H_{2(g)} + {}^1/_2O_{2(g)} \qquad \Delta H = 63{,}8 \text{ kcal/mol} \qquad (13.21)$$

se absoarbe aceeaşi cantitate de căldură. G. H. Hess (1840) *enunţa legea aditivităţii căldurilor de reacţie,* în conformitate cu care căldura de reacţie este dependentă numai de starea iniţială şi starea finală a sistemului, avînd o valoare determinată indiferent dacă reacţia are loc direct sau trecînd prin faze intermediare, dar pornind de la aceiaşi reactanţi şi obţinîndu-se aceiaşi produşi.

De exemplu, căldura de formare a alcoolului etilic C_2H_5OH, care nu poate fi determinată prin sinteză direct din elemente se calculează cu ajutorul legii lui Hess.

Reacţiile de ardere ale alcoolului etilic şi ale elementelor componente sînt:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -327{,}0 \text{ kcal/mol} \qquad (13.22)$$

$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -94{,}0 \text{ kcal/mol} \qquad (13.23)$$

$$H_{2(g)} + {}^1/_2O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -68{,}3 \text{ kcal/mol.} \qquad (13.24)$$

Înmulţind ecuaţia (13.23) cu 2 şi ecuaţia (13.24) cu 3 şi scăzînd din suma lor ecuaţia (13.22) se obţine căldura de formare a alcoolului etilic:

$$2C_{(s)} + 3H_{2(g)} + {}^1/_2O_{2(g)} = C_2H_6O_{(l)} \qquad \Delta H = -65{,}9 \text{ kcal/mol.} \qquad (13.25)$$

Utilizînd legea lui Hess se poate calcula căldura de sublimare ΔH_s a unei substanţe efectuînd suma căldurilor de vaporizare ΔH_v şi de topire ΔH_t a acelei substanţe:

$$\Delta H_s = \Delta H_v + \Delta H_t. \qquad (13.26)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ca o consecință a acestei legi, căldura de transformare polimorfă este dată de diferența căldurilor de reacție a celor două forme cu o aceeași substanță, în urma reacțiilor rezultînd produși identici. Astfel :

$$C_{grafit} + O_2 = CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -94{,}05 \text{ kcal/mol} \qquad (13.27)$$

$$C_{diamant} + O_2 = CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -93{,}6 \text{ kcal/mol} \qquad (13.28)$$

Scăzînd ecuația (13.28) din ecuația (13.27) se obține căldura de transformare a grafitului în diamant $\Delta H = -0{,}45$ kcal/mol.

Legile termochimiei sînt consecințe ale principiului I al termodinamicii. Dacă o substanță M trece într-o substanță P pe cale directă se consumă cantitatea Q_1 de căldură ; în cazul în care fenomenul decurge de la starea inițială M la o stare finală, prin intermediul unor stadii de tranziție $M \rightarrow N$, $N \rightarrow O$, $O \rightarrow P$, cantitățile de căldură schimbate între sistem și mediu corespunzătoare acestora vor fi 91, 92, 93, suma lor avînd însă o valoare Q_2 egală cu Q_1. Dacă $Q_2 > Q_1$, atunci transformînd pe cale directă substanța M în substanța P și apoi efectuînd procesul invers s-ar pierde o diferență de căldură $Q_2 - Q_1$, adică o parte din energie ar dispare, ceea ce contravine principiului mai sus menționat.

13.6. VARIAȚIA CĂLDURII DE REACȚIE CU TEMPERATURA

Întrucît căldura de reacție reprezintă diferența între suma entalpiilor produșilor de reacție și suma entalpiilor reactanților, deci a unor mărimi ce sînt funcție de stare, în mod implicit căldura de reacție va depinde de temperatură.

Notînd cu $\Delta H'$ căldura de reacție pentru un sistem izobar-izoterm la temperatura inițială T' și cu $\Delta H''$ căldura de reacție în condiții izobar-izoterme la temperatură finală T'', căldura de reacție va fi :

$$\Delta H = \Delta H'' - \Delta H' \; \Sigma \, n_i(\Delta H''_i - \Delta H'_i) \qquad (13.29)$$

în care n_i reprezintă numărul de moli ai substanțelor ce intră sau ies din reacție.

Pentru o diferență de căldură infinitezimală

$T' = T' + dT$, relația (13.29) devine :

$$d\Delta H = \Sigma n_i d\Delta H_i \qquad (13.30)$$

Scanned with OKEN Scanner

Împărțind cu dT :

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Sigma n_i \qquad \frac{d\Delta H_i}{dT} = \Sigma n_i \Delta C p_i \tag{13.31}$$

Prin urmare :

$$d\Delta H = \Delta C_p dT \tag{13.32}$$

prin a cărei integrare rezultă :

$$\Delta H'' = \Delta H' + \int_{T'}^{T''} \Delta C_p dT \tag{13.33}$$

Ecuația (13.33), cunoscută sub numele de ecuația lui K i r c h o f f (1818), arată că entalpia de reacție la o temperatură T'' finală este egală cu suma dintre entalpia de reacție la o temperatură T' inițială și integrala diferenței sumelor capacităților calorice ale produșilor și reactanților între limitele de temperatură respective.

În mod similar, în cazul unui sistem izocor-izoterm energia de reacție la o temperatură finală T'' în raport cu o temperatură inițială T' este :

$$\Delta U'' = \Delta U' + \int_{T'}^{T''} \Delta C_v dT \tag{13.34}$$

În cazul în care diferența dintre cele două temperaturi este mică, ecuațiile (13.33) și (13.34) se pot exprima prin :

$$\Delta H'' = \Delta H' + \Delta C_p (T'' - T') \tag{13.35}$$

și

$$\Delta U'' = \Delta U' + \Delta C_v (T'' - T') \tag{13.36}$$

Variațiile căldurii molare la presiune constantă și ale entalpiei cu temperatura se determină experimental sau teoretic pe baza unor ecuații empirice de forma :

$$C_p = a + bt + ct^2 + \ldots \tag{13.37}$$

$$H = H^\circ + a't + {}^1/_2 bt^2 + \ldots \tag{13.38}$$

în care a, b, c,... a', b', c',... sînt constante ale substanței ale căror valori sînt tabelate.

Scanned with OKEN Scanner

13.7. PRINCIPIUL AL II-LEA AL TERMODINAMICII

Principiul I al termodinamicii stabileşte echivalenţa formelor de energie, respectiv echivalenţa dintre căldură şi lucru mecanic, fără a face însă vreo precizare asupra condiţiilor în care aceste transformări sînt posibile.

Experienţa a arătat că, spre deosebire de toate formele de energie care pot fi transformate integral în căldură, aceasta din urmă constituie o formă inferioară de energie ce nu poate fi transformată integral în lucru mecanic, chimic, electric etc., în orice proces rămînînd o cantitate de căldură ce nu poate fi transformată în alte forme de energie.

Principiul al doilea al termodinamicii a fost enunţat de S. Carnot (1824), care condiţionează funcţionarea unui sistem care suferă transformări ciclice între două temperaturi, sistem numit maşină termică, de existenţa a două surse de căldură la temperaturile limită de funcţionare ale maşinii.

Diferenţa dintre cantitatea de căldură Q_1 cedată de sursa caldă aflată la temperatura T_1 şi cantitatea de căldură Q_2 primită de sursa rece a cărei temperatură este T_2, este cedată exteriorului sub formă de lucru mecanic — W.

Raportul dintre lucrul mecanic cedat şi căldura primită de sistem, numit randament este:

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 - (-Q_2)}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad (13.39)$$

Prin urmare „randamentul unei maşini termice depinde numai de temperaturile absolute ale celor două surse, între care funcţionează".

R. Clausius (1854) enunţă acelaşi principiu sub forma: *„căldura nu poate trece spontan (adică fără un consum de energie de la un dispozitiv extern) de la un corp rece la un corp mai cald"*.

R. Thomsson (1852) şi M. Planck stabilesc următoarea formulare: *„Este imposibil de a construi un perpetuum mobile de speţa a doua"*, prin perpetuum mobile de speţa a doua înţelegîndu-se o maşină care ar funcţiona periodic transportînd o cantitate de căldură de la un corp rece la unul cald, fără efecte compensatoare.

Pornind de la principiul al doilea al termodinamicii, R. Clausius (1854) defineşte o nouă funcţie termodinamică numită *entropie* — S — prin care corelează cantitatea de căldură q_{rev}, pierdută sau primită de un sistem într-un proces reversibil cu temperatura T la care are loc schimbul. Variaţia entropiei unui sistem într-un proces reversibil este:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}. \qquad (13.40)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin corelația cu expresiile (9) și (10) rezultă că, în cazul unor procese reversibile ce decurg la presiune constantă

$$dS = C_p \frac{dT}{T} = \frac{dH}{T}, \tag{13.41}$$

iar în cazul unor procese reversibile izocore:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} = \frac{dU}{T}. \tag{13.42}$$

Prin integrarea relațiilor (13.41) și (13.42) rezultă:

$$\Delta S = \int_{T'}^{T''} C_p \frac{dT}{T} = \int_{T'}^{T''} C_p d \ln T \tag{13.43}$$

și

$$\Delta S = \int_{T'}^{T''} C_v \frac{dT}{T} = \int_{T'}^{T''} C_v d\ln T \tag{13.44}$$

Înlocuind C_p și C_v prin valorile medii C_p, respectiv C_v presupuse constante în intervalul $T' - T''$ se obține:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{T''}{T'} \tag{13.45}$$

și

$$\Delta S = \bar{C}_v \ln \frac{T''}{T'}. \tag{13.46}$$

Unitatea de măsură a entropiei este 1 u.e. = 1 cal/grd·mol.

În cazul unor transformări reversibile suferite de gazele perfecte, utilizînd legile acestora pentru condiții de transformare izobară respectiv izocoră, reacțiile (13.45) și (13.46) pot lua forma:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{V_2}{V_1} \tag{13.47}$$

și

$$\Delta S = \bar{C}_v \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{13.48}$$

În cazul general al unei transformări reversibile a unui gaz perfect entropia sistemului are valoarea:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{V_2}{V_1} = \bar{C}_v \ln \frac{p_2}{p_1}. \tag{13.49}$$

Scanned with OKEN Scanner

Toate aceste ecuații permit calculul entropiei unei substanțe numai între valori ale temperaturii pentru care sînt cunoscute căldurile molare.

W. Nernst (1906) și M. Planck (1911) *stabilesc principiul al treilea al termodinamicii conform căruia „Entropia tuturor substanțelor în stare pură lichidă și cristalină la zero grade absolute este egală cu zero".*

Pe baza acestui principiu se poate găsi valoarea absolută a entropiei S a unei substanțe, prin măsurarea căldurilor specifice ale substanței, între limitele posibile experimental pe intervale înguste de temperatură și extrapolarea pînă la 0°K, la care se adună căldurile latente ce intervin în proces. Avînd determinată valoarea medie a căldurii molare se aplică una din formulele ce dau valoarea entropiei, menționate mai înainte.

Dacă substanța se găsește în stare standard, valoarea determinată este entropia standard $S°$ a substanței respective.

Fiind o proprietate extensivă a substanțelor, entropia are proprietăți similare cu entalpia și energia internă. Similar cu formulele (13.11) și (13.12) se poate scrie:

$$\Delta S = \Sigma S_p - \Sigma S_r \qquad (13.50)$$

prin care se arată că entropia de formare a unei substanțe este egală cu suma entropiilor produșilor de reacție minus suma entropiilor reactanților. În cazul în care substanțele sînt în stare standard valoarea găsită este entropia de formare standard.

Faptul că în procesele reversibile, la echilibru, entropia rămîne neschimbată, iar în procesele spontane, ireversibile, care decurg în sisteme izolate această mărime termodinamică înregistrează o creștere, a dus la concluzia că *semnificația fizică a entropiei este aceea a unei măsuri a ireversibilității termodinamice a unei transformări chimice sau fizice.*

13.8. ENERGIE LIBERĂ. ENTALPIE LIBERĂ

În conformitate cu principiul I al termodinamicii, pentru o reacție chimică în care procesul este astfel condus, încît prin variația entalpiei sau a energiei interne să rezulte în afară de o cantitate de căldură și un lucru mecanic W, se pot scrie relații de forma:

$$\Delta U = q_v - W \qquad (13.51)$$

și

$$\Delta H = q_p - W. \qquad (13.52)$$

Scanned with OKEN Scanner

Deşi variaţia energiei libere, respectiv a entalpiei, are valori constante pentru o anumită transformare a unui sistem dat, lucrul produs este variabil, valoarea maximă înregistrîndu-se atunci cînd sistemul este în *condiţii termodinamic reversibile.*

Prin condiţii termodinamic reversibile se înţeleg acele valori ale parametrilor sistemului care oferă o desfăşurare atît de înceată a procesului, încît sistemul să fie în orice moment în echilibru de temperatură şi presiune cu mediul înconjurător.

Energia liberă — ΔF a unui sistem reversibil reprezintă acea parte a energiei interne ΔU care se utilizează pentru producerea lucrului maxim — W_{rev} :

$$\Delta F = -W_{rev}. \qquad (13.53)$$

Deoarece energia liberă a unui sistem reprezintă diferenţa dintre entalpia internă a sistemului şi cantitatea de energie ce se regăseşte sub formă de căldură în urma transformării suferite, prin corelare cu expresia (13.40) rezultă :

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \qquad (13.54)$$

În mod analog se defineşte entalpia liberă $-\Delta G$ a unui sistem reversibil ca fiind acea parte a entalpiei sistemului ΔH care serveşte pentru a produce un lucru maxim.

Similar cu expresia (13.54) se poate scrie :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad (13.55)$$

Ecuaţia (13.55) reprezintă ecuaţia fundamentală a termodinamicii clasice, cu ajutorul căreia se calculează entalpia liberă de reacţie, dacă se cunosc entalpiile şi entropiile de reacţie.

Entalpia liberă de formare standard este entalpia liberă de formare a unei substanţe atunci cînd reactanţii şi produşii sînt în stare standard. Entalpiile libere de formare standard ale elementelor sînt, prin convenţie, egale cu zero. Entalpiile libere de formare a elementelor au proprietatea de aditivitate.

De exemplu, cunoscînd căldura de formare a oxidului de carbon $\Delta H^\circ = -26{,}4$ kcal/mol şi entropia liberă $\Delta S^\circ = 47{,}4$ cal/grd·mol, entropia liberă standard a reacţiei :

$$CO_{(g)} + {}^1/_2O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad (13.56)$$

se poate calcula înlocuind datele în formula (13.55) :

$$\Delta G^\circ = -26{,}4 - 298 \cdot 47{,}3 \cdot 10^{-3} = -32{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Scanned with OKEN Scanner

Avînd în vedere relaţia (13.6) dintre energia internă şi entalpia unui sistem, se poate scrie :

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V. \tag{13.57}$$

Atît energia liberă, cît şi entalpia liberă sînt proprietăţi extensive ale substanţelor.

Modul de variaţie al entalpiei libere şi al entalpiei de reacţie, respectiv al energiei interne şi energiei libere de reacţie funcţie de temperatură la presiune, respectiv volum constant este descris matematic de ecuaţiile stabilite de J. W. Gibbs şi H. von Hemholtz :

$$\Delta G = \Delta H + T\frac{\mathrm{d}(\Delta G)}{\mathrm{d}T} \tag{13.58}$$

şi

$$\Delta F = \Delta U + T\frac{\mathrm{d}(\Delta F)}{\mathrm{d}T}. \tag{13.59}$$

Pentru rezolvarea acestor ecuaţii este necesar să se determine variaţia căldurilor molare ale reactanţilor şi produşilor de reacţie în condiţiile reacţiei.

13.9. FORŢA MOTOARE A REACŢIILOR CHIMICE

Pornind de la observaţia că acele reacţii în care se degajă o cantitate mare de căldură de reacţie decurg spontan, uneori violent, în timp ce reacţiile în care se degajă o cantitate mică de căldură se desfăşoară liniştit, în multe cazuri fiind chiar incomplete, J. T h o m p s o n (1852) *consideră că afinitatea chimică a elementelor*, înţelegînd prin aceasta cauza pentru care elementele reacţionează între ele, *este funcţie de cantitatea de căldură degajată într-o reacţie.* M. B e r t h e l o t (1867) *formulează* aşa-numitul *principiu al travaliului maxim, conform căruia orice transformare chimică conduce la acele substanţe, pentru a căror formare se degajă cea mai mare cantitate de căldură*, deci forţa motoare a reacţiilor chimice este căldura de reacţie sau energia izotermă. Denumirea dată acestui principiu nu este corespunzătoare, întrucît reacţiile chimice sînt însoţite de o variaţie de căldură, nu de lucru. Pe de altă parte, ar însemna că numai reacţiile exoterme se pot produce, dar experienţa arată că există numeroase reacţii endoterme, unele avînd loc la tempe-

Scanned with OKEN Scanner

raturi înalte, altele chiar la temperaturi joase. Aceasta a dus la concluzia că *forța motoare a unei reacții chimice este determinată de variația entalpiei libere* ΔG, *a reacției*.

La temperatură și presiune constantă decurg spontan, adică tind spre starea de echilibru în mod ireversibil, reacțiile în cursul cărora entalpia liberă descrește, adică pentru care $\Delta G < 0$. Transformarea este reversibilă și sistemul se găsește la echilibru dacă $\Delta G = 0$; reacțiile cu entalpie liberă pozitivă $\Delta G > 0$ sînt imposibile termodinamic, pentru producerea lor fiind necesar un aport de lucru exterior.

Din expresia entalpiei libere de reacție (13.55) se constată că forța motoare a unei reacții chimice este cu atît mai mare cu cît ΔH are valori negative mai mari și cu cît termenul $T\Delta S$ are valori pozitive mai mari.

Pentru reacțiile exoterme, datorită valorilor negative ale entalpiei de reacție, reacția este posibilă termodinamic, chiar la valori coborîte ale temperaturii sau pentru valori mici ale entropiei (cazul reacțiilor între substanțe aflate în faze condensate).

Pentru ca reacțiile endoterme să fie posibile termodinamic (în contradicție cu principiul travaliului maxim) este necesar ca valorile pozitive ale entalpiei de reacție să fie compensate prin valori pozitive mari ale entropiei și temperaturii (cazul reacțiilor gazelor care au valori mari ale entropiei, deoarece în ele sînt incluse valorile entropiilor de topire și vaporizare a substanțelor).

Se pot face prevederi aproximative asupra posibilității de producere a unei reacții chimice care se desfășoară în condiții de temperatură, presiune și concentrație diferite de condițiile standard numai pe baza entalpiei libere de reacție standard:

— pentru $\Delta G^\circ < 0$ reacția este termodinamic posibilă;

— pentru $0 < \Delta G^\circ < 10$ kcal/mol reacția este în general posibilă în condiții de temperatură, presiune sau concentrații adecvate;

— pentru $\Delta G^\circ > 10$ kcal/mol — reacția este în general imposibilă din punct de vedere termodinamic.

Modul de comportare al unui sistem chimic pentru a ajunge la echilibru, deci posibilitatea ca o reacție să decurgă spontan este determinată de stabilirea unui echilibru între tendința sa de a ajunge la o entalpie sau energie internă minimă, ceea ce se obține prin formarea unui număr cît mai mare de legături și tendința particulelor de a-și menține starea de dezordine moleculară cît mai avansată, adică de a-și mări entropia. Entalpia liberă a unui sistem chimic este determinată de aceste două tendințe.

La temperaturi coborîte domină tendința sistemului de a avea valori minime ale energiei interne, agitarea particulelor fiind mai re-

Scanned with OKEN Scanner

dusă, iar la temperaturi ridicate agitația moleculară se intensifică și tendința particulelor de a se lega scade, motiv pentru care la temperaturi foarte ridicate nu mai există nici o combinație chimică.

13.10. ENTALPIA LIBERĂ ȘI CONSTANTĂ DE ECHILIBRU

Din principiul al doilea al termodinamicii s-a dedus că pentru o reacție chimică :

$$aA + bB + \ldots = nM + nM + \ldots$$

entalpia liberă de reacție este :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \frac{a_M^m \, a_N^n \cdots}{a_A^a \, a_B^b \cdots} \qquad (13.60)$$

în care a_A, a_B, ... a_N, a_M, ... sînt activitățile substanțelor reactante în stare inițială și cele ale produșilor de reacție în condițiile reacției.

Întrucît pentru un sistem în echilibru $\Delta G = 0$, entalpia liberă de reacție standard are valoarea

$$\Delta G^\circ = -RT \frac{a_M^m \, a_N^n \cdots}{a_A^a \, a_B^b \cdots} = -RT \ln K \qquad (13.61)$$

în care K reprezintă constanta de echilibru a reacției, a_M, a_N, ... a_A, a_B, ... fiind activitățile reactanților și produșilor de reacție în starea de echilibru.

Prin urmare, cunoscînd constanta de echilibru a unei reacții chimice se poate determina entalpia liberă de reacție standard.

Introducînd expresia (13.60) în relația (13.51) se obține relația cunoscută sub numele de izoterma lui van't Hoff

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_M^m \, a_N^n \cdots}{a_A^a \, a_B^b \cdots} . \qquad (13.62)$$

Dacă raportul între produsul activităților în condițiile de reacție a substanțelor rezultate din reacție și produsul activităților reactanților în condițiile inițiale este mai mic decît valoarea constantei de echilibru, procesul se desfășoară spontan spre starea de echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

14. CINETICA CHIMICĂ

14.1. GENERALITĂȚI

Cinetica chimică se ocupă cu studiul vitezelor de reacție al mecanismelor teoretice ale formării și descompunerii compușilor chimici și a modului în care parametrii externi influențează aceste echilibre.

Prin parametrii externi în cinetica și termodinamica chimică se înțelege temperatura, presiunea, volumul, și numărul de moli ai reactanților și produșilor de reacție.

Pornind de la observația că reacțiile chimice au o desfășurare diferită s-a stabilit o clasificare a lor în funcție de acest criteriu după cum urmează :

— *reacții obișnuite* — mai mult sau mai puțin lente ;
— *reacții înlănțuite* foarte rapide ;
— *reacții explozive.*

Reacțiile chimice obișnuite sînt reacții de echilibru, din care cauză tratarea lor pe baze matematice este relativ ușoară.

Pentru elucidarea celorlalte tipuri de reacții, însă, a fost necesară construirea unor modele matematice, numite în limbaj chimic „*mecanisme de reacție*", prin care se admite existența unor faze și a unor compuși intermediari, ce nu se regăsesc întotdeauna în faza finală a procesului.

Se remarcă faptul că între valoarea energiei libere de reacție și viteza de reacție nu există o corelație directă, ci numai una matematică, realizată prin intermediul unor parametri care depind de afinitatea chimică dintre reactanți.

Spre exemplu, în cazul reacțiilor,

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \qquad \Delta G = -15{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (14.1)$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \qquad \Delta G = -56{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (14.2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Vitezele de reacţie au valori diferite la temperatura camerei (22,5°C), viteza primei reacţii fiind mai mare decît a celei de a doua. Prin urmare, viteza de reacţie fiind funcţie de natura reactanţilor, se poate defini noţiunea de activitate chimică prin capacitatea unei molecule de a se combina cu moleculele altei substanţe.

În cazul reacţiilor (14.1) şi (14.2) se poate spune că activitatea moleculelor de oxid de azot este mai mare decît cea corespunzătoare moleculelor de hidrogen sau, altfel spus, inerţia celor din urmă este mai mare decît a primelor.

Energia de activare a unei reacţii chimice — ΔG — se poate măsura numai pe cale indirectă prin intermediul vitezelor de reacţie.

Încă din antichitate Lucresius Carus în „de serum naturae" observa faptul că „viaţa este o unire temporară a atomilor", ceea ce în accepţiunea modernă ar însemna că viaţa se datoreşte inerţiei chimice a constituenţilor organismului viu faţă de mediul ambiant.

14.2. VITEZA DE REACŢIE. ORDIN DE REACŢIE. CONSTANTĂ DE VITEZĂ

În cursul unei reacţii chimice numărul moleculelor ce reacţionează în unitatea de timp este proporţional cu numărul ciocnirilor moleculare care au loc în intervalul respectiv. Avînd în vedere că acesta din urmă este funcţie directă de valorile concentraţiilor substanţelor reactante, se poate defini viteza de reacţie ca fiind descreşterea concentraţiei c a reactanţilor în unitatea de timp:

$$v = -\frac{dc}{dt} \tag{14.3}$$

sau, altfel exprimat, creşterea concentraţiei x a unuia dintre produşi în raport cu timpul:

$$v = \frac{dx}{dt} \tag{14.4}$$

Pentru o reacţie chimică a cărei ecuaţie chimică generalizată este de forma:

$$aA + bB + \rightarrow nM + nN + \ldots \tag{14.5}$$

coeficienţii stoechiometrici a, b,... reprezintă ordinele de reacţie ale reactanţilor A, B, ...

Scanned with OKEN Scanner

Suma ordinelor de reacție ale reactanților este egală cu ordinul total de reacții n,

$$n = a + b + \ldots \tag{14.6}$$

În cazul cel mai simplu al unei reacții de descompunere de forma :

$$A \rightarrow mM + nN + \ldots . \tag{14.7}$$

ordinul total de reacție este egal cu ordinul de reacție al produsului care se descompune : $n = a = 1$, viteza de reacție fiind :

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A. \tag{14.8}$$

Într-o reacție dintre două molecule :

$$A + B \rightarrow nM + nN + \ldots . \tag{14.9}$$

deoarece $a = 1$ și $b = 1$, ordinul total de reacție $n = a + b = 2$; viteza de reacție este în acest caz :

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_g}{dt} = k_2 C_A C_B \tag{14.10}$$

În cazul particular în care $C_A = C_B = C$ ecuația cinetică (14.10) devine :

$$v = k_2 C^2 \tag{14.11}$$

În mod similar pentru o reacție de forma (14.5), deci având ordinul n de reacție, viteza de reacție va fi proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor reactante ridicate la puteri egale cu ordinul de reacție al componentului respectiv :

$$v = k_n C_A^a C_B^b \ldots \tag{14.12}$$

În ecuațiile (14.8), (14.11) și (14.12) k_1, respectiv k_2 și k_n se numesc *constante de viteză ale reacțiilor* respective, având valorile :

$$k_1 = \frac{v}{C_A}, \tag{14.13}$$

$$k_2 = \frac{v}{C^2}, \tag{14.14}$$

$$k_n = \frac{v}{C_A^a C_B^b}. \tag{14.15}$$

Constanta vitezei de reacție are o valoare dată pentru o anumită reacție care se desfășoară în condiții determinate de temperatură.

Scanned with OKEN Scanner

Dimensiunea constantei de viteză a reacțiilor de ordinul I este inversă timpului
$[k_1] = [t^{-1}]$, celei de ordinul II — $[k_2] = [\text{conc}^{-1}]\,[t^{-1}]$ a celei de ordinul III — $[k_3] = \text{conc}^{-2}]\,[t^{-1}]$.

Notînd cu C_{A_0} concentrația inițială a unei substanțe A care se descompune conform ecuației (14.7) prin integrarea relației (14.8) rezultă :

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -k_1 t, \tag{14.16}$$

sau

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t}. \tag{14.17}$$

Relația (14.17) arată că în cazul reacțiilor de ordinul întîi concentrația substanței inițiale scade exponențial cu timpul, deci curba de variație a concentrației funcție de timp tinde exponențial către zero, pornind de la valoarea inițială.

Pentru reacțiile de ordinul al doilea (14.9) pentru care concentrațiile ambilor reactanți la momentul inițial sînt egale cu C_0, se poate scrie expresia :

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 t \tag{14.18}$$

care a fost obținută prin integrarea relației (14.11).

Prin urmare, în acest caz construirea curbei de variație a concentrației reactanților se face prin reprezentarea grafică a ecuației

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 - k_2 t C_{A_0}} \tag{14.19}$$

14.3. MOLECULARITATEA REACȚIILOR CHIMICE. TIMP DE ÎNJUMĂTĂȚIRE

În realitate, reacțiile chimice se desfășoară într-un mod mult mai complex, mecanismul acestora incluzînd, de obicei, mai multe etape de reacții elementare, în care produșii unei astfel de reacții funcționează ca reactanți în decursul etapei următoare.

Deoarece se postulează că viteza de evoluție a unui sistem reactant este dată de viteza de reacție intermediară cea mai mică din cadrul acestuia, *ordinul de reacție* poate fi nu numai un număr întreg pozitiv după cum s-a arătat anterior, ci poate înregistra și valori fracționare, negative sau zero.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, datorită complexității mecanismelor reacțiilor chimice ecuațiile lor stoechiometrice generale coincid numai în anumite cazuri cu ecuațiile cinetice reale ale vitezei de reacție.

Stabilirea ordinului de reacție se face experimental pentru fiecare ecuație dată, alcătuindu-se apoi un model matematic prin corelarea datelor experimentale, model ce servește apoi în proiectarea tehnologică a instalațiilor și reactoarelor.

Pentru o caracterizare mai completă din punct de vedere teoretic a reacțiilor chimice a fost necesară introducerea noțiunii *de molecularitate a reacțiilor chimice, prin aceasta indicîndu-se numărul de molecule, atomi sau ioni reactanți*, deci deosebindu-se de ordinul de reacție prin faptul că în timp ce acesta este empiric, molecularitatea reprezintă un concept teoretic.

Prin termenul de *reacții monomoleculare* se definesc acele reacții în care o specie de molecule se transformă spontan în una, două sau mai multe specii noi de molecule, conform reacției:

$$A \rightarrow M + N + \ldots \tag{14.20}$$

Reacțiile în care două specii de molecule se transformă în una, două, trei sau mai multe specii moleculare conform ecuației:

$$A + B \rightarrow M + N + \ldots \tag{14.21}$$

poartă numele de *reacții biomoleculare*, și similar, se definesc *reacțiile trimoleculare* ca fiind acele reacții în care trei specii moleculare se transformă în una, două, trei sau mai multe specii noi:

$$A + B + C \rightarrow M + N + \ldots \tag{14.22}$$

In cazul reacțiilor (14.21) și (14.22) dacă moleculele reactante A și B și respectiv A, B și C și A și C fac parte din aceeași specie moleculară se poate scrie:

$$2A \rightarrow M + N + \ldots \tag{14.23}$$

$$3A \rightarrow M + N + \ldots \tag{14.24}$$

$$2A + B \rightarrow M + N + \ldots \tag{14.25}$$

reacția (14.23) fiind bimoleculară, iar (14.24) și (14.25) trimoleculare.

Tratarea matematică a ecuațiilor (14.20), (14.21) și (14.23) a fost prezentată în cadrul paragrafului anterior, pentru celelalte reacții se procedează în mod analog.

Pentru o mai bună corelare a valorilor experimentale cu aspectele teoretice în cadrul cineticii chimice, s-a introdus noțiunea de *timp* (perioadă) *de înjumătățire* similară aceleia întîlnită în procesele de dezintegrare nucleară.

Scanned with OKEN Scanner

Prin timp de înjumătățire — $t_{1/2}$ — se înțelege intervalul de timp necesar pentru ca jumătate din cantitatea de substanță introdusă inițial în reacție să se transforme chimic.

Pentru reacțiile de ordinul I, timpul de înjumătățire se obține prin prelucrarea matematică a ecuației (14.8), avînd o expresie de forma :

$$t_{1/2} = \frac{2{,}303}{k_1} \lg 2 = \frac{0{,}6932}{k_1} \tag{14.26}$$

Prin urmare, timpul de înjumătățire pentru o reacție chimică de ordinul I depinde numai de constanta de viteză, fiind independent, însă de concentrația atît a substanței reactante, cît și a produșilor obținuți.

În cazul reacțiilor cinetice de ordinul I ce decurg conform ecuației (14.23) în care C_A este concentrația substanței inițială iar $C_A - C_x$ reprezintă valoarea corespunzătoare la timpul t, viteza de reacție va fi :

$$\frac{dC_x}{dt} = k_2(C_A - C_x)^2 \tag{14.27}$$

din care, prin integrare în intervalul $0 - t$ rezultă :

$$k_2 = \frac{C_x}{tC_A(C_A - C_x)} \tag{14.28}$$

considerînd $C_x = \frac{C_A}{2}$, se obține

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_A} \tag{14.29}$$

În mod similar, pentru ecuația (14.23) viteza de reacție are valoarea :

$$\frac{dC_x}{dt} = k_3(C_A - C_x)^3, \tag{14.30}$$

din care, prin integrare în intervalul $0 - t$ rezultă :

$$k_3 = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(C_A - C_x)^2} - \frac{1}{C_A^2}\right] \tag{14.31}$$

expresie în care înlocuind $C_x = \frac{C_A}{2}$ se obține :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k_3 a^2} \tag{14.32}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că ordinul de reacție este mai mare cu o unitate în valoare absolută în comparație cu puterea la care este indicată concentrația în expresia timpului de înjumătățire :

— pentru reacțiile de ordinul

$$t'_{1/2} \approx \frac{1}{k_1} C_A^0, \tag{14.33}$$

— pentru reacțiile de ordinul II

$$t_{1/2} \approx \frac{1}{k_2} C_A^{-1}, \tag{14.34}$$

— pentru reacțiile de ordinul III

$$t_{1/2} \approx \frac{1}{k_3} C_A^{-2}. \tag{14.35}$$

În afara tipurilor de reacție menționate mai înainte, mecanismele reacțiilor mai complicate cuprind și reacții de ordin fracționar, reacții succesive, reacții paralele care însă nu se vor discuta în detaliu întrucît pun probleme dificile în ceea ce privește tratarea lor matematică, fără a introduce idei noi în ceea ce privește desfășurarea reacției.

14.4. DETERMINAREA CINETICII DE REACȚIE

Tehnicile moderne de măsură și analiză chimică au permis stabilirea parametrilor cinetici pentru majoritatea reacțiilor chimice.

Pentru determinarea ordinului de reacție al unei reacții chimice se procedează astfel :

— se măsoară valorile concentrațiilor reactanților la diferite intervale de timp ;

— se introduc aceste valori în ecuațiile teoretice ale reacțiilor chimice ;

— se observă pentru care ecuație cinetică este satisfăcută condiția ca pentru toate concentrațiile date, constanta de viteză să se mențină într-un interval de valori foarte apropiat ;

— ordinul de reacție va corespunde reacției ce va defini cinetic procesul.

Pentru stabilirea timpului de înjumătățire se determină în mod continuu valorile concentrațiilor reactanților, corelîndu-se rezultatele obținute cu cele arătate în formulele (14.33), (14.34) sau (14.35).

Pentru determinarea parametrilor cinetici ai reacțiilor chimice există o serie de metode de precizie, care nu fac însă obiectul cărții de față.

Scanned with OKEN Scanner

14.5. INFLUENȚA PARAMETRILOR EXTRINSECI ASUPRA CINETICII DE REACȚIE

S-a arătat că viteza de reacție într-un mediu omogen este funcție de concentrația reactanților și de temperatură. Atunci cînd substanțele care reacționează sînt în stare gazoasă, concentrația gazelor fiind proporțională cu presiunea, viteza de reacție va fi și ea influențată de presiune.

Presupunînd un sistem omogen în fază gazoasă aflat la temperatură constantă, pentru o reacție care se petrece la volumul V_0 sau V și la presiunea p_0 sau p, viteza de reacție va fi:

$$\left(\frac{dC_x}{dt}\right) p_0 = k_0 \left(\frac{C_A - C_x)}{V_0}\right) n \qquad (14.36)$$

sau

$$\left(\frac{dC_x}{dt}\right) p = k_n \left(\frac{C_A - C_x}{V}\right) n \qquad (14.37)$$

din care:

$$\left(\frac{dC_x}{dt}\right) p_0 : \left(\frac{dC_x}{dt}\right) p = \left(\frac{V_0}{V}\right) n = \left(\frac{p}{p_0}\right) n \qquad (14.38)$$

La sistemele condensate influența presiunii asupra proceselor chimice este foarte mică.

Influența temperaturii asupra proceselor chimice a fost pusă în evidență de v a n't H o f f (1884) care a legat constanta de echilibru a unei reacții reversibile K_c de temperatură. Considerînd reacția:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{produși} \qquad (14.39)$$

a cărei constantă de echilibru k_c este cunoscută la temperatura T_c°K atunci constanta de echilibru k_{c1} la temperatura T_{c1} va fi:

$$\lg \frac{k_c}{k_{c1}} = \frac{q(T_c - T_{c1})}{19{,}145\ T_c T_{c1}} \text{ unde } q = \text{căldura de reacție} \qquad (14.40)$$

14.6. ENERGIA DE ACTIVARE

Introducerea noțiunii de energie de activare între conceptele fenomenologice chimice a fost făcută de S. A r h e n i u s (1889) fiind ulterior confirmată din punct de vedere practic de experimentele chimice.

Scanned with OKEN Scanner

S. Arhenius presupune că, în fază inițială, între moleculele reactanților există un echilibru. Prin procese de ciocnire, unele dintre ele se activează, trecînd într-o stare energetică superioară, care le conferă proprietatea de a reacționa transformîndu-se fie în produși de reacție, fie revenind la molecule de reactanți.

Prin urmare procesul cinetic ce are loc printr-o reacție monomoleculară comportă următoarele faze :

— ciocnirea a două molecule identice prin care rezultă o moleculă activată A^-.

$$A + A \xrightarrow{k_1} A^- + A \tag{14.41}$$

— dezactivarea moleculei activate prin ciocnire bimoleculară

$$A^- \rightarrow + A \xrightarrow{k_2} A + A \tag{14.42}$$

sau dezactivizarea prin reacție spontană

$$A^- \xrightarrow{k_3} B + C \tag{14.43}$$

Pentru tratarea matematică a reacțiilor monomoleculare se postulează constanța în timp a concentrației ionilor sau atomilor aflați în stare activată (*principiul staționarității*). Deci :

$$\frac{dc_{A^-}}{dt} = 0. \tag{14.44}$$

Pentru interpretarea matematică a fenomenelor cinetice se folosesc așa-numitele *modele matematice* al căror studiu nu face obiectul prezentei lucrări.

Întrucît s-a arătat că prin creșterea temperaturii se obține o creștere a vitezei de reacție, avînd în vedere faptul că moleculele activate sînt cele care reacționează, apare evident că valoarea energiei de activare crește cu temperatura. Exprimarea cantitativă a acestei constante este redată de ecuația :

$$k = Ae^{-\frac{\Delta H}{RT}} \tag{14.45}$$

în care k este constanta de viteză a unei reacții chimice ; A — factorul preexponențial a cărui semnificație va fi discutată în continuare, iar $e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$ reprezintă probabilitatea ca o moleculă să posede la temperatura T o energie cuprinsă în domeniul ΔH (în statistica Boltzmann).

Scanned with OKEN Scanner

Factorul preexponențial este proporțional cu numărul total de ciocniri dintre două molecule reactante. Considerînd că fiecare ciocnire bimoleculară duce la o reacție chimică, influența temperaturii asupra cineticii reacției poate fi exprimată prin relația:

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_c}{\mathrm{d}t} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{14.46}$$

în care ΔH reprezintă variația entalpiei de reacție.

Prin integrarea ecuației (14.46) între $T_0 = 0$ și T rezultă:

$$K_c = K_{c0} \mathrm{e}^{-\frac{\Delta H}{RT}}. \tag{14.47}$$

Numărul de ciocniri bimoleculare între moleculele unui centimetru cub de gaz în timp de o secundă este dat de expresia:

$$Z_{AB} = n_A n_B d_{AT}^2 \left[8TkT\left(\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} \tag{14.48}$$

în care d_{AB} — este diametrul mediu al moleculelor, n_A și n_B — numărul de moli din tipul A respectiv B, M_A și M_B — masele moleculare, iar k este constanta lui Boltzmann.

Factorul preexponențial în condițiile mai sus arătate devine:

$$A = d_{AB}^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M_A} - \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} \tag{14.49}$$

Pentru reacțiile obișnuite se aduc corecții valorii factorului preexponențial, în sensul că se introduc anumiți coeficienți prin care se reflectă pe de o parte faptul că nu toate ciocnirile bimoleculare duc la reacție chimică așa cum s-a propus inițial, iar pe de altă parte, pentru moleculele mari se definesc așa-numitele zone active pe molecule, din care cauză se introduc parametrii sterici de ciocnire.

14.7. TEORIA STĂRII DE TRANZIȚIE SAU TEORIA COMPLEXULUI ACTIVAT

Dezvoltările teoretice ale imaginii empirice a energiei de activare dată de Arhenius au condus la conturarea modelului stării de tranziție sau *complexului activat* elaborat pe baza rezultatelor mecanicii cuantice. În tratare teoretică, complexul moleculelor capabil de reacție se consi-

Scanned with OKEN Scanner

deră ca fiind o moleculă intermediară cvasistabilă. Starea de tranziție este tocmai faza în care s-a format molecula intermediară.

Energia de activare devine astfel energia necesară aducerii moleculelor reactante în stare de tranziție.

În concepția teoriei stărilor semnificative, în mod intuitiv, modelul de reprezentare a complexului activat se formulează în modul următor:

$$X + YZ \rightarrow \begin{matrix} & Y & \\ X & \cdots & Z \end{matrix} \rightarrow XY + Z \qquad (14.50)$$

în care XYZ reprezintă complexul activat sau starea de tranziție ce apare ca un intermediar de reacție.

Pentru stabilirea unui model matematic al acestei reprezentări este necesar a se face următoarele ipoteze simplificatoare:

1. Reacția chimică nu modifică legile de distribuție ale moleculelor (distribuție Maxwell—Boltzmann).
2. Actul chimic se produce fără participarea nucleelor.
3. Pentru complexul activat este valabil principiul staționarității, adică viteza de formare a complecșilor activați este egală cu aceea cu care trec în produși noi.
4. Între reactanți și complexul activat ia naștere un echilibru chimic.
5. Procesele de formare ale complecșilor activați sînt independente de cele inverse.
6. Toți complecșii activați trec în produși noi.

Reprezentînd grafic variația energiei funcției de coordonata de reacție — fig. 14.1 se observă că starea energetică a complexului activat este caracterizată printr-o energie superioară cu ΔE energiei cinetice a reactanței.

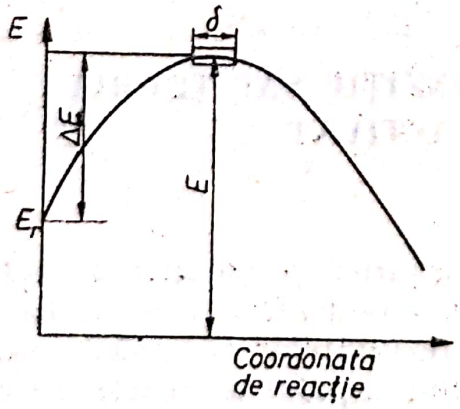


Fig. 14.1. Variația energiei potențiale E a unei reacții chimice care se desfășoară prin intermediul complexului activat, funcție de coordonata de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se definește τ viața medie a complexului activ... iar $\bar{v}$ — viteza medie cu care acesta traversează bariera de potențial, lungimea cutiei monodimensionale din vîrful barierei de potențial energetic δ va fi

$$\delta = \bar{v}\tau. \tag{14.51}$$

Produsul dintre viteza de reacție și timpul de reacție reprezintă concentrația medie staționară a complexului activat

$$C^* = v_r \tau \tag{14.52}$$

din care :

$$v_r = \frac{C^*}{\pi} = \frac{v}{\delta} C^*. \tag{14.53}$$

Aplicînd modelul statistic se obține valoarea constantei de viteză ca fiind definită prin relația :

$$K = Ae^{-\frac{E_o}{RT}}, \tag{14.54}$$

în care E_0 reprezintă variația de energie a sistemului de la 0°C pînă la formarea complexului activat.

Modelul statistic calculează factorul preexponențial din ecuația lui Arhenius din datele cuantice referitoare la structura reactanților.

Pentru calculul energiei de activare se apelează la modelul lui L o n d o n (1928) care consideră că energia moleculelor este formată din două componente : una coulombiană, iar cealaltă — formată din energiile de schimb (covalentă) sau de rezonanță.

Completările ulterioare au permis calculul energiei de activare și factorului preexponențial din datele structurale ale moleculelor.

Se menționează totuși că, pentru studiul reacțiilor chimice imaginarea de modele de evoluție a reacțiilor chimice a devenit cvasigenerală, mai ales prin aplicarea fundamentelor cinetice la procesele de cataliză (v. mai departe), care au la bază principiul staționării compușilor intermediari, compuși care, în multe cazuri au putut fi puși în evidență.

Scanned with OKEN Scanner

15. ELECTROCHIMIA

15.1. NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

Capitolul de față se va ocupa cu explicarea unor fenomene deosebite de cele studiate pînă în prezent și anume de *fenomenele de transformare a energiei electrice în energie chimică și invers*. De aceea, ele *au fost denumite fenomene electrochimice*, iar partea din chimie care le studiază — *electrochimie*.

În funcție de capacitatea lor de a conduce sau nu curentul electric, substanțele chimice sînt de două tipuri: rău conducătoare de electricitate sau izolatoare și bune conducătoare de electricitate, acestea din urmă împărțindu-se după modul prin care se efectuează transferul de sarcină, de două tipuri: conductori metalici sau electronici și electroliți.

Transportul electricității în cazul conductorilor metalici se datorește deplasării electronilor metalului respectiv, în timp ce, în cazul electroliților curentul este transportat de către ioni. Conductibilitatea metalelor scade cu creșterea temperaturii, în timp ce la electroliți se mărește cu ridicarea temperaturii.

Legea lui Ohm arată că intensitatea curentului electric — I care trece printr-un conductor metalic depinde de tensiunea electrică (diferența de potențial) — E aplicată la capetele sale și de o proprietate specifică fiecărui conductor în parte numită rezistență electrică — R

$$I = \frac{E}{R}. \qquad (15.1)$$

Unitatea de măsură pentru rezistență electrică este *Ohmul* (Ω) care se definește ca reprezentînd rezistența unui conductor (o coloană

de mercur de 106,3 cm lungime şi secţiunea de 1 mm² la 0°C) prin care la diferenţa de potenţial de 1 V, circulă un curent avînd intensitatea de 1 A.

Voltul este o unitate de măsură care reprezintă forţa electromotoare ce trebuie aplicată la capetele unui conductor cu rezistenţa de un ohm (1 Ω) pentru a trece un curent de un *amper* (1 A), iar amperul se defineşte ca reprezentînd intensitatea unui curent care transportă 1 *coulomb* (1 C) pe secundă sau cantitatea de electricitate care în timp de o secundă depune dintr-o soluţie de azotat de argint 1,1180 mg argint.

Coulombul (C) este egal cu $3 \cdot 10^{-9}$ unităţi electrostatice, o unitate electrostatică de sarcină electrică exercită asupra unei sarcini egale (considerate punctiforme) aflate la distanţa de 1 cm o forţă de o dynă.

Electroliţii sînt o clasă de substanţe ce cuprind acizi, baze şi săruri prin care transportul curentului electric se realizează prin ioni ; pentru ca aceşti ioni să se poată mişca liber, deci pentru ca substanţa respectivă să se comporte ca un electrolit, este necesar ca aceasta să se afle în soluţie sau sub formă de topitură, prin urmare, în stare solidă cristalizată electroliţii sînt rău conducători de electricitate.

Pentru a facilita transportul curentului electric prin electroliţi, este necesar ca în aceştia să se introducă două piese de metal sau cărbune legate prin conductori metalici de polii unei surse de curent, piese numite *electrozi* ; electrodul legat la polul pozitiv al sursei se numeşte *anod*, iar cel legat la polul negativ — *catod*.

Într-o soluţie sau topitură numărul sarcinilor pozitive este egal cu cel al sarcinilor negative, indiferent de numărul lor pe un ion. În cursul unei electrolize ionii pozitivi sînt atraşi de electrodul negativ, în timp ce ionii negativi se îndreaptă către electrodul pozitiv.

Cationii primesc electroni din partea catodului, trecînd în stare atomică, în timp ce anionii cedează electroni anodului neutralizîndu-se electric.

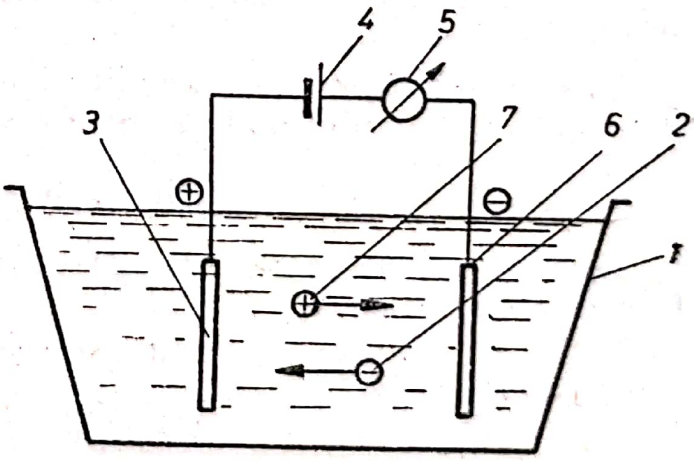


Fig. 15.1. Schiţa unui electrolizor : *1* — cuvă de electroliză ; *2* — anod ; *3* — catod ; *4* — sursă de curent ; *5* — galvanometru ; *6* — cation ; *7* — anion.

Scanned with OKEN Scanner

Prin aceste procese, la electrozii pilei se vor forma diferite substanțe funcție de natura substanței electrolitice, substanțe numite produși de electroliză.

Fenomenul de descompunere a electroliților sub acțiunea curentului electric și depunerea ionilor constituenți la electrozi se numește *electroliză*, iar dispozitivul experimental în care se realizează transportul electricității în soluții sau topituri de electroliți și implicit separarea și depunerea ionilor prin neutralizare poartă numele de *electrolizor*, a cărui schiță este prezentată în fig. 15.1.

15.2. FENOMENE DE ELECTROD, ELECTROLIZA ȘI LEGILE EI

Clausius (1857) emite ipoteza că electroliții se supun legii lui Ohm, energia electrică fiind folosită integral pentru transportul ionilor în soluție.

Experiențele lui Kohlrausch au arătat însă că electroliții diluați conduc mai bine curentul electric decît cei concentrați ceea ce a dus la formularea unei noi teorii — teoria disociației electrolitice a lui Svante Arrhenius (1884) prin care acesta arată că substanțele ionice disociază în ionii componenți doar cînd sînt sub formă de soluții, astfel:

$$RX + H_2O \rightarrow R^+ + X^- + H_2O$$

Reacția de disociere electrolitică este reversibilă.

Deși acceptată în unanimitate în primul moment, teoria lui Arrhenius s-a dovedit a fi complet valabilă doar în cazul electroliților slabi, puțin disociați, în timp ce prin dizolvarea electroliților tari are loc doar un fenomen de separare practic totală a ionilor, aceștia fiind preexistenți în electroliții tari care se găsesc sub formă de ioni în toate stările de agregare.

În cazul electrolizei unei topituri de clorură de sodiu ionii Na^+ se îndreaptă către catod unde se depun sub formă de sodiu metalic

$$Na^+ + e \rightarrow Na \qquad (15.2)$$

iar ionii Cl^- — sînt atrași de către anod, unde prin neutralizare se formează clor gazos

$$Cl + e \rightarrow Cl \qquad (15.3)$$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2 \qquad (15.4)$$

Prin electroliza unei soluții de clorură de sodiu însă în mediul respectiv existînd ionii Na^+ și Cl^- ai clorurii de sodiu și ionii H^+ și HO^- ai apei, transportul electricității se realizează prin ionii H^+ ai apei, la catod degajîndu-se hidrogen

$$H^+ + e \rightarrow H \qquad (15.5)$$

$$H + H \rightarrow H_2 \qquad (15.6)$$

și prin ionii Cl^- — ai clorurii de sodiu, la anod generîndu-se clor gazos obținut prin reacțiile (15.3) și (15.4) iar în soluție rămînînd ionii Na^+ și HO^-, astfel încît, în final, în cuva de electroliză se obține o soluție de hidroxid de sodiu.

Prin electroliza unei soluții concentrate de acid clorhidric cu electrozi de platină, ionii H^+ se vor îndrepta către catod, unde vor avea loc reacțiile (15.5) și (15.6) iar ionii Cl^- sînt dirijați către anod unde se formează clor gazos prin reacțiile (15.3) și (15.4).

Transportul electricității într-o soluție diluată de acid sulfuric se efectuează prin electroliza apei, ionii H^+ și HO^- fiind cei care se îndreaptă către catod unde au loc reacțiile (15.5) și (15.6), respectiv anod:

$$HO^- - e \rightarrow HO \qquad (15.7)$$

$$HO + HO \rightarrow H_2O + {}^1/_2O_2 \qquad (15.8)$$

ceea ce duce la concentrarea soluției de acid.

Metoda nu este însă recomandabilă pentru concentrarea acizilor, întrucît la un moment dat, sub acțiunea curentului electric aceasta se descompune.

Prin electroliza soluției unei sări a unui metal ($CuSO_4$, $AgNO_3$ etc.) într-o cuvă electrolitică în care catodul este o placă subțire din metalul respectiv pur, iar anodul masiv este confecționat din același metal dar brut, are loc un proces de dizolvare a anodului.

$$M - e \rightarrow M^+ \qquad (15.9)$$

depunîndu-se metalul în stare pură pe catod

$$M^+ + e \rightarrow M \qquad (15.10)$$

Pe tot parcursul electrolizei concentrația soluției MX rămîne constantă, ionii X^- deși iau parte la transportul curentului neacționînd la electrozi.

Analizînd reacțiile ce au loc în cursul procesului de electroliză, Faraday (1833) *enunță legile electrolizei.*

Legea I. *Cantitatea de substanță depusă (dizolvată) la electrozi în cursul electrolizei este proporțională cu cantitatea de electricitate trecută prin soluția sau topitura de electrolit.*

Scanned with OKEN Scanner

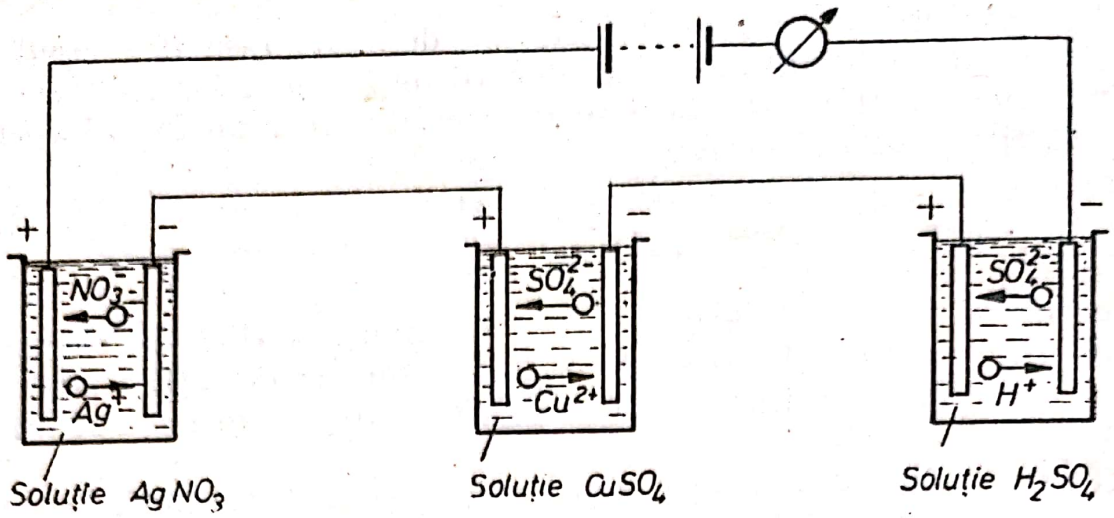


Fig. 15.2. Dispozitiv pentru verificarea practică a legii a doua a lui Faraday.

L e g e a a II-a. *Cantităţile de substanţe depuse (dizolvate) la electrozi prin trecerea aceleiaşi cantităţi de electricitate sînt proporţionale cu echivalenţii chimici ai substanţelor.*

Verificarea legii a doua a lui Faraday se poate face montînd în serie mai multe celule de electroliză în care se găsesc diferite soluţii de electroliţi. Spre exemplu, montînd în serie trei celule electrolitice în care s-au introdus soluţii de $AgNO_3$, $CuSO_4$ şi H_2SO_4 (fig. 15.2) şi trecînd prin acestea o cantitate de electricitate egală cu 1 amper timp de o secundă (1 amper × 1 secundă = 1 coulomb) se vor obţine la catozi următoarele cantităţi de substanţă: 1,1180 mg Ag, 0,32935 mg Cu şi 0,010446 mg H_2. Masa unui element (în mg) pusă în libertate la un electrod la trecerea unei cantităţi de electricitate egală cu un coulomb se numeşte echivalent electrochimic al acelui element.

Echivalenţii electrochimici se pot calcula ştiind că raportul:

$$\frac{\text{echivalent chimic [g]}}{\text{echivalent electrochimic [g]}} = F = 96\,494 \text{ C} \qquad (15.11)$$

Constanta F este numită constanta lui Faraday, în calculele curente utilizîndu-se valoarea $F = 96\,500$ C.

Astfel în cazul experienţei de mai sus aplicînd relaţia (15.11) se obţine:

Ag 107,88 : 0,001118 = 96 494 C
Cu 31,78 : 0,00032935 = 96 494 C
H_2 1,008 : 0,000010446 = 96 494 C

La electroliza NaCl în stare topită prin trecerea unei cantităţi de electricitate de 1 Faraday se depune la catod 1 echivalent de sodiu = = 23 g Na; anod 1 echivalent de clor = 35,5 g Cl_2.

Scanned with OKEN Scanner

În practică, cantitatea de electricitate se măsoară în *amperi-oră* (A·h.).

Din definiția coulombului putem deduce valoarea faradayului în A·h.

$$1F = \frac{96\,500 \text{ coulombi}}{3\,600} = 26{,}8 \text{ A·h}$$

În cazul amintit al electrolizei NaCl prin trecerea unui curent de 1 A·h se obțin :

$$\frac{23}{26{,}8} = 0{,}86 \text{ g Na și } \frac{35{,}5}{26{,}8} = 1{,}32 \text{ g } Cl_2$$

Din cele expuse rezultă că procesul de electroliză comportă două aspecte distincte : transportul curentului electric cu ajutorul ionilor și transformările chimice suferite de ioni la electrozi.

15.3. MOBILITATEA IONILOR

Considerînd o celulă electrochimică, după aplicarea unei diferențe de potențial între electrozi va lua naștere un cîmp electric sub a cărui acțiune ionii vor migra către electrozi, avînd însă viteze de migrare diferite, ceea ce duce la variații de concentrație a soluției în imediata vecinătate a electrodului.

Fenomenul de mobilitate a ionilor se poate pune în evidență cu ajutorul unei celule tip Hittorf, formată dintr-un tub lung compartimentat în trei părți prin intermediul a două robinete (fig. 15.3) în care se introduce o soluție de electrolit spre exemplu $AgNO_3$, a cărei concentrație va fi în momentul inițial (înainte de trecerea curentului) aceeași în toate compartimentele.

Considerînd că în momentul inițial au existat în fiecare compartiment un număr egal de ioni Ag^+ (notați +) și de ioni NO_3^- (notați —) iar după trecerea curentului electric toți acești ioni ajung la electrozi

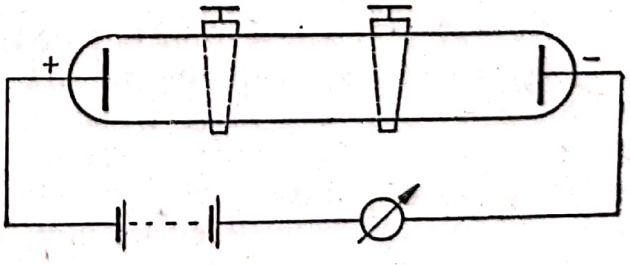


Fig. 15.3. Celulă electrochimică tip Hittorf.

Scanned with OKEN Scanner

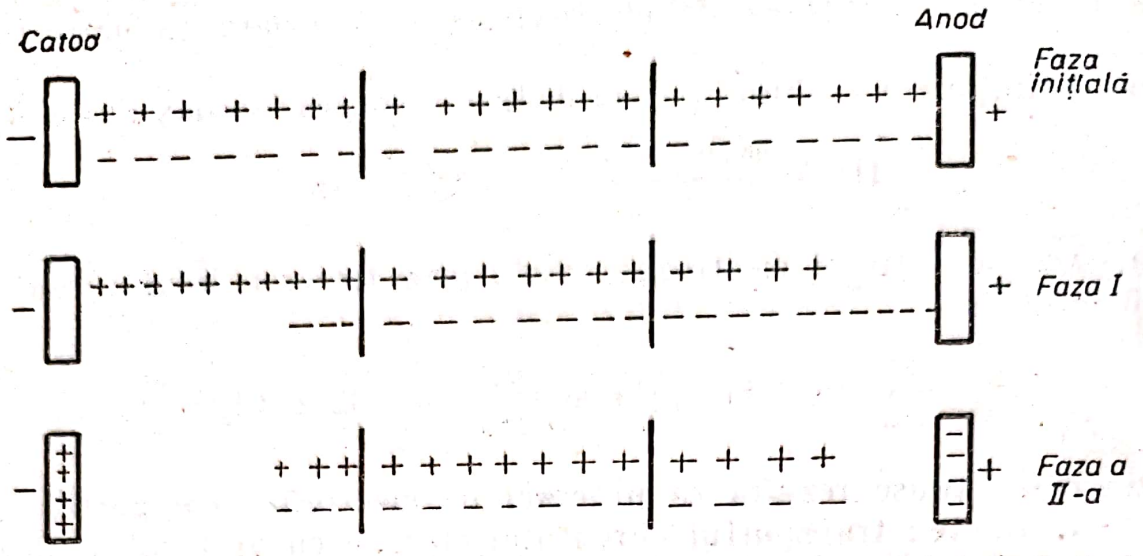


Fig. 15.4. Diagrama Hittorf privind mobilitatea ionilor în timpul electrolizei.

și presupunînd că procesul de migrare a ionilor are loc anterior celui de descărcare a lor deși în realitate ambele procese decurg simultan, se poate schița diagrama Hittorf de mobilitate a ionilor (fig. 15.4) în care procesul este împărțit în trei etape.

Se constată că ionii pozitivi migrează mai încet decît cei negativi, concentrația soluției de electrolit fiind mai mică în spațiul catodic decît în cel anodic, ceea ce arată că numărul de echivalenți electrochimici deplasați din fiecare dintre cele două spații — anodic și catodic — în timpul trecerii curentului, este proporțional cu viteza ionilor care părăsesc aceste spații.

Notînd cu v_+ și v_- vitezele de migrare ale cationului și respectiv anionului, raportul acestor viteze este egal cu raportul variației concentrațiilor soluției în spațiile catodic și anodic

$$\frac{v_+}{v_-} = \frac{\text{viteza cationului}}{\text{viteza anionului}} = \frac{\text{echivalenți deplasați în spațiul anodic}}{\text{echivalenți deplasați în spațiul catodic}} \qquad (15.12)$$

În figura 15.4 s-a reprezentat o situație imaginară în care raportul $\frac{v_+}{v_-} = \frac{3}{4}$, în realitate acest raport pentru o soluție de $AgNO_3$ fiind $\frac{v_{Ag^+}}{v_{NO_3^-}} = \frac{51,7}{56,2}$

Viteza de migrare a unui ion în timpul unei electrolize, desfășurată în condiții izoterme, depinde de distanța dintre electrozi și de diferența de potențial aplicată între electrozi.

Deoarece în afara acestor factori în procesul de electroliză mai intervin și unele caracteristici ale electrolizorului (forma sa, caracteristicile electrozilor) sau ale curentului, în locul vitezei ionilor s-a introdus

mărimea fizică numită mobilitatea ionilor — u — definită prin raportul dintre viteza de migrare a ionilor exprimată în centimetri pe secundă și intensitatea cîmpului electric în volți pe centimetru

$$[u] = \frac{\text{cm/s}}{\text{V/cm}} = \text{cm}^2/\text{Vs} = \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Atunci cînd electrozii sînt situați la o distanță de 1 cm și li se aplică o diferență de potențial de 1 V, mobilitatea unui ion este egală cu viteza ionului respectiv.

Dacă ionii unui electrolit au aceeași valență, cantitatea totală de electricitate transportată prin soluție sau topitură în cursul unei electrolize este proporțională cu suma mobilităților celor doi ioni, întrucît cantitatea de electricitate transportată de 1 ion este proporțională cu mobilitatea lui.

Hittorf definește numărul de transport — t — ca fiind fracțiunea din curentul total transportat de fiecare specie de ioni.

Numărul de transport pentru cation va fi:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_- + u_+} = \frac{\text{echivalenți dispăruți în spațiul anodic}}{\text{echivalenți dispăruți în ambele spații}} \qquad (15.13)$$

iar pentru anion:

$$t_- = \frac{u_-}{u_- + u_+} = \frac{\text{echivalenți dispăruți în spațiul catodic}}{\text{echivalenți dispăruți în ambele spații}} \qquad (15.14)$$

Prin urmare se poate scrie:

$$t_+ + t_- = 1 \qquad (15.15)$$

sau

$$\frac{u_+}{u_-} = \frac{t_+}{t_-}. \qquad (15.16)$$

Din relațiile (15.15) și (15.16) rezultă:

$$u_+ = \frac{1 - t_-}{t_-}\, u_- \qquad (15.17)$$

prin care se arată că funcție de mobilitatea și numărul de transport al unui ion se poate determina mobilitatea și numărul de transport al celuilalt ion din soluția de electrolit.

În tabelul 15.1 sînt prezentate numerele de transport ale cationilor în unele soluții de diferite concentrații.

Scăderea mobilității ionilor cu creșterea concentrației arată că ionii pozitivi se pot asocia cu cei negativi formînd perechi R^+X^-. Cînd se

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 15.1

Numerele de transport ale cationilor în unele soluții de diferite concentrații

Concentrația soluției	HCl	LiCl	NaCl	KCl	KNO_3	K_2SO_4	$BaCl_2$
0,01 N	0,825	0,329	0,392	0,490	0,508	0,483	0,440
0,05 N	0,829	0,321	0,388	0,490	0,509	0,487	0,430
0,10 N	0,831	0,317	0,385	0,490	0,510	0,489	0,425
0,2 N	0,834	0,311	0,382	0,489	0,512	0,491	0,416
0,5 N	0,838	0,303	—	0,489	—	0,491	0,399

observă variații mari ale numerelor de transport funcție de concentrația soluției, rezultă că la acele concentrații apar și alți ioni — ioni complecși — așa cum este cazul soluțiilor de iodură de cadmiu CdI_2, care conțin pe lîngă ionii Cd^{2+} și I^- și ioni complecși CdI_3^- și CdI_4^{2-} care migrează în sens contrar cationilor.

În cazul clorurilor de litiu, sodiu și potasiu se constată că numerele de transport ale cationilor scad în ordinea $Li^+ < Na^+ < K^+$, cu toate că valorile razelor ionice $r_{Li^+} < r_{Na^+} < r_{K^+}$ ar pleda pentru o mobilitate mai mare a ionilor de litiu față de cei de sodiu și potasiu.

Această situație se datorește însă fenomenului de solvatare (hidratare) al ionilor prin care aceștia leagă în jurul lor molecule de solvent (apă).

15.4. CONDUCTIBILITATEA ELECTROLIȚILOR

Conductorii ionici sau electroliții sînt conductorii la care transportul curentului electric se face prin deplasarea ionilor între polii electrolizorului. Se respectă legea lui Ohm. Rezistența unui conductor la trecerea curentului electric este

$$R = \rho \frac{1}{S}, \tag{15.18}$$

în care ρ — *rezistența specifică* sau *rezistivitatea* reprezentînd rezistența exprimată în ohmi a unui cub cu latura de 1 cm din solidul sau soluția respectivă, cînd pe două fețe opuse se aplică tensiunea de 1 V, deci fiind o mărime caracteristică materialului.

Valoarea inversă rezistivității :

$$\lambda_s = \frac{i}{\rho} \qquad (15.19)$$

se numește conductibilitate specifică sau conductivitate și se măsoară în $\Omega\ cm^{-1}$.

Conductibilitatea soluțiilor variază mult cu temperatura și concentrația, astfel încît a fost necesară introducerea unei mărimi standard reprezentînd conductibilitatea soluției substanței respective infinit diluate la temperatura de 18°C.

Pentru a putea compara conductibilitățile electroliților printr-o mărime independentă de concentrație, K o h l r a u s c h (1976) a raportat conductibilitatea unui electrolit la numărul de echivalenți gram de substanță la 1 cm^3 de soluție obținînd mărimea numită *conductibilitatea echivalentă la diluția v*

$$\lambda_v = \lambda_s v = \frac{\lambda_c}{C} = \frac{\text{conductibilitatea specifică la concentrația } C}{\text{echivalenți-gram de substanță la 1 cm}^3 \text{ de soluție}} \qquad (15.20)$$

în care v este volumul soluției care conține un echivalent-gram de electrolit, iar C — concentrația soluției exprimată în echivalenți-gram de substanță la 1 cm^3 soluție. Conductivitatea echivalentă are dimensiunea $\Omega^{-1}cm^2$.

Conductivitatea echivalentă se poate defini ca fiind cantitatea de electricitate transportată într-o secundă de toți ionii activi ai unui echivalent gram de electrolit dizolvat într-un cm^3 de soluție sub tensiunea de 1 V pe 1 cm.

Conductibilitatea specifică la temperatura constantă scade cu diluția, deși ar trebui să rămînă aceeași, în timp ce conductibilitatea echivalentă crește cu diluția, pînă ajunge la o anumită valoare, care ulterior se menține constantă, numită conductibilitate echivalentă la diluție infinită — λ_∞ ; aceasta este o mărime aditivă, fiind egală cu suma conductibilităților echivalente la soluție infinită ale cationului și anionului :

$$\lambda_\infty = \lambda_{+,\infty} + \lambda_{-,\infty} \qquad (15.21)$$

Între mobilitatea ionilor și conductibilitatea lor echivalentă la diluții infinite există relațiile

$$u_+ = \frac{\lambda_{+,\infty}}{F} \qquad (15.22)$$

și

$$u_- = \frac{\lambda_{-,\infty}}{F} \qquad (15.23)$$

Scanned with OKEN Scanner

Avînd în vedere relaţiile (15.13) şi (15.14) se obţine

$$t_+ = \frac{\lambda_{+,\infty}}{\lambda_{+,\infty}} \tag{15.24}$$

$$t_- = \frac{\lambda_{-,\infty}}{\lambda_{+,\infty}} \tag{15.25}$$

din care :

$$\frac{t^+}{t_-} = \frac{U_-}{U_+} = \frac{\lambda_{+,\infty}}{\lambda_{-,\infty}} \tag{15.26}$$

Cu ajutorul conductibilităţii echivalente λ_∞ şi a conductibilităţii specifice γ se poate determina solubilitatea s a substanţelor greu solubile prin relaţia :

$$S = \frac{100\gamma}{\lambda_\infty} \tag{15.27}$$

în care S se exprimă în echivalenţi-gram/l sau val/l.

La concentraţii mai mari de electroliţi apar fenomene coligative (datorite variaţiei mari a numărului de particule) care necesită unele corecţii ale relaţiilor de mai sus prin introducerea gradului de disociere electrolitică α.

Teoria electroliţilor tari elaborată de Debay, Hukel şi completată de Onsager permite o cunoaştere profundă a fenomenelor electrocinetice, precum şi calculul activităţii chimice în soluţiile respective.

Activitatea chimică a_i se defineşte cu ajutorul potenţialului chimic μ_i prin relaţia

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT\ln a_i \tag{15.28}$$

sau

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln x_i + RT \ln f_i \tag{15.29}$$

în care $\mu_{0,i}$ este potenţialul standard al substanţei dizolvate cînd $a_i = 1$, f_i este coeficientul de fugacitate, iar x_i este concentraţia soluţiei în ionul respectiv.

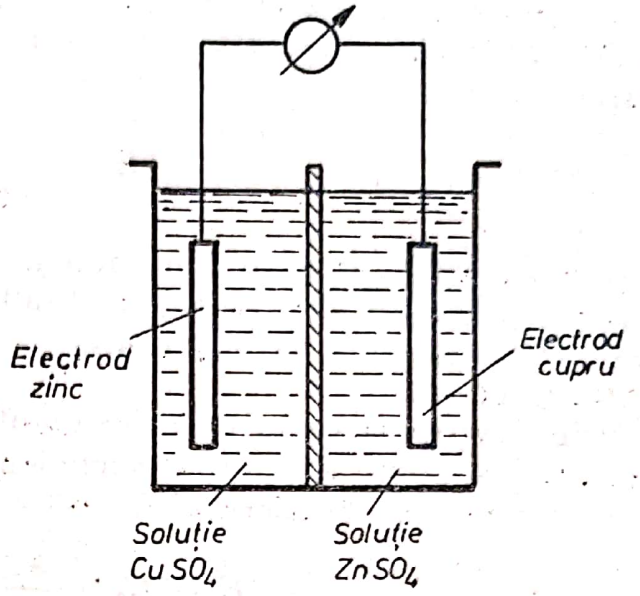
Măsurătorile de conductibilitate permit determinarea activităţii chimice şi a constantei de echilibru a unei soluţii de electrolit.

15.5. PILE GALVANICE

Pilele galvanice sau electrice sînt sisteme formate din doi conductori metalici numiţi electrozi ale căror capete sînt unite pe de o parte printr-un conductor metalic şi pe de altă parte prin conductori ionici, *în care energia chimică se transformă în energie electrică.*

Scanned with OKEN Scanner

Fig. 15.5. Pila Daniel-Jacobi.



Astfel, *pila Volta* este compusă dintr-un electrod de zinc și unul de cupru cufundați într-o soluție de acid sulfuric

$$(-)Zn/H_2SO_4 \text{ soluție}/Cu\ (+)$$

astfel încît la electrozi au loc reacțiile

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2 \qquad (15.30)$$

sau

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2 \qquad (15.31)$$

ceea ce înseamnă că are loc o dizolvare a zincului, și o degajare a hidrogenului neutralizat pe electrodul de cupru.

Pila Daniel-Jacobi (fig. 15.5) este formată dintr-un vas electrolitic despărțit în două compartimente printr-un perete poros, în unul din compartimente aflîndu-se un electrod de cupru cufundat într-o soluție de $CuSO_4$, iar în celălalt un electrod de zinc, într-o soluție de $ZnSO_4$. Reprezentarea schematică a acestei pile este deci:

$$(-)\ Zn/\text{soluție } ZnSO_4/\text{soluție } CuSO_4/Cu\ (+)$$

Cînd pila debitează curent, electrodul de zinc se dizolvă

$$Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+} \qquad (15.32)$$

iar ionii de cupru se depun la electrodul de cupru

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad (15.33)$$

Scanned with OKEN Scanner

Forța electromotoare E (diferența de potențial care ia naștere între cei doi electrozi) — ai unei pile la care au loc reacții redox este dată de relația :

$$E = E_0 + \frac{RT}{NF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (15.34)$$

în care E_0 este potențialul normal al pilei a cărui valoare la 25°C se numește potențial electrochimic standard al electrodului, fiind deci o constantă a acestuia, iar a_{ox} și a_{red} — activitățile chimice ale metalului oxidat și redus.

Prin determinarea forței electromotoare a unei pile, funcție de concentrație, se poate determina coeficientul de activitate.

În cazul pilei Daniel-Jacobi forța electromotoare este :

$$E = E_0 + \frac{RT}{NF} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}, \qquad (15.35)$$

Prin înlocuire se obține $E = 1{,}08$ V.

15.6. APLICAȚIILE PRACTICE ALE ELECTROCHIMIEI

Una dintre cele mai importante aplicații ale electrochimiei este obținerea prin electroliză a unor substanțe simple prin descompunerea electrochimică a unor compuși ai lor : astfel, prin electroliză se obțin sodiul, potasiul, calciul, bariaul, fluorul, clorul, hidrogenul etc.

Spre exemplu, s-a arătat că electroliza soluției apoase de clorură de sodiu decurge conform ecuației globale :

$$Na^+ + Cl^- + H_2O = Na^+ + HO^- + {}^1/_2H_2 + {}^1/_2Cl_2 \qquad (15.36)$$

La această electroliză se folosește un catod solid dar spongios de fier sau nichel, deci avînd o suprafață mare de contact și un anod de cărbune ; spațiul catodic se separă de cel anodic printr-o diafragmă pentru a nu permite ionilor HO^- să se deplaseze către anod ; tensiunile folosite la electroliza soluției de NaCl sînt de 3,5—5 V.

Prin electroliza unei soluții apoase de NaCl cu catod de mercur, sodiul care rezultă formează un amalgam Na-Hg din care se extrage ulterior metalul în stare pură. Electroliza topiturilor se aplică mai ales pentru obținerea sodiului ca atare sau utilizat ca reductor pentru prepararea aluminiului.

Scanned with OKEN Scanner

Electrochimia, în afara aplicațiilor sale la obținerea electrolitică a metalelor și a pulberilor metalice, se folosește pentru realizarea unor reacții de oxidare și reducerea electrolitică și pentru galvanizarea metalelor — acoperirea unui metal cu alt metal cu calități superioare: aurire, argintare, platinare, nichelare, cromatare, cuprare etc.

Pilele galvanice au fost utilizate drept surse de energie electrică în special la începutul secolului; în prezent datorită posibilităților de transport pe care le oferă și a faptului că aparatura electronică tranzistorizată necesită tensiuni mici, folosirea pilelor galvanice drept surse de energie electrică a fost reactualizată și lărgită.

Pilele care se consumă prin producerea curentului electric se numesc *pile primare*, iar cele care se regenerează la trecerea unui curent prin ele poartă numele de *pile secundare sau acumulatori*.

O pilă primară este formată dintr-un anod nenobil și fără tendință de pasivare (prin formarea unor compuși pe suprafața sa electrodul devine inactiv), un catod din metal sau cărbune și un lichid electrolitic care nu trebuie să dizolve anodul.

Cea mai obișnuită pilă de acest tip este *pila Leclanché* (1866) formată dintr-un anod de zinc amalgamat și un catod de cărbune învelit într-o pînză împreună cu praf de cărbune, bioxid de mangan — avînd rolul de a împiedica formarea de hidrogen la catod — și o pastă de clorură de amoniu.

Pila Leclanché este deci de forma:

$$(-)\ Zn/NH_4Cl/MnO_2/C\ (+)$$

Reacția generală care se desfășoară la catod este:

$$2NH_4^+ + 2MnO_2 + Zn \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O + 2NH_3 \qquad (15.37)$$

În prezența $ZnCl_2$ amoniacul formează complexul:

$$ZnCl_2 + 2NH_3 = Zn(NH_3)_2Cl_2 \qquad (15.38)$$

Pila Leclanché are o forță electromotoare de 1,5—1,8 V, a cărui valoare scade însă, pe măsura epuizării chimice.

Acumulatorul de plumb realizat de Plante (1859) este format din plăci de plumb, cele catodice fiind umplute cu plumb spongios, iar cele anodice cu bioxid de plumb, electrolitul fiind o soluție de acid sulfuric cu densitatea 1,29.

$$(-)\ Pb/H_2SO_4\ 38\%/PbO_2\ (+)$$

Reacția globală ce are loc în acumulator este:

$$Pb + H_2SO_4 + PbO_2 + H_2SO_4 \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (15.39)$$

La polul pozitiv se produc reacțiile de descărcare:

$$PbO_2 + 4H^+ \rightleftharpoons Pb^{4+} + 2H_2O \qquad (15.40)$$

$$Pb^{4+} + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} \qquad (15.41)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 \qquad (15.42)$$

iar la polul negativ se produc reacțiile de descărcare:

$$Pb - 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} \qquad (15.43)$$

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 \qquad (15.44)$$

La încărcare are loc desfășurarea acestor procese în sens invers.

Forța electromotoare teoretică a acestei pile este de 2,07 V, iar cea experimentală de 2,01—2,06 V, capacitatea sa fiind de 16 Wh/kg. Acumulatorul de plumb restituie 90% din energia acumulată.

Edison (1902) a confecționat *acumulatorul de feronichel* care are la bază pila

$$(-)\ Fe/KOH\ sol.\ conc.//Ni_2O_3 \cdot 3H_2O/Ni\ (+)$$

având o tensiune medie de 1,2 V.

Cu toate că randamentul său pentru curent este de 82% și pentru energie de 60% deci inferioare randamentului acumulatorului de plumb, acumulatorul cu feronichel cunoaște o largă aplicabilitate datorită durabilității și întreținerii sale ușoare.

Pilele de combustie, apărute recent (după 1950) își propun să transforme energia chimică de ardere a metalelor carbonului, hidrogenului etc., în energia electrică.

Electrochimia constituie deci un domeniu important și util de activitate cu aplicații practice deosebite.

Scanned with OKEN Scanner

16. METALE

16.1. CARACTERISTICI GENERALE

S-a arătat că dintre cele 104 elemente cunoscute pînă în prezent, marea lor majoritate sînt metale, și sînt așezate în partea stîngă a unei diagonale care ar trece prin sistemul periodic unind borul cu astatiniul.

O încadrare precisă a tuturor elementelor existente în categoria de metal sau nemetal nu este posibilă, deoarece există o serie de elemente la care structura învelișului electronic, despre care s-a arătat că este sediul proprietăților fizico-chimice ale elementelor respective, permite comportarea acestora în unele cazuri similar metalelor tipice, iar în altele — asemănător nemetalelor.

Aceste elemente, care manifestă proprietăți intermediare între cele două categorii poartă numele de semimetale și după cum este normal, se află amplasate în sistemul periodic la granița dintre elementele metalice și cele nemetalice. În categoria semimetalelor se încadrează borul, siliciul, germaniul, arsenul, stibiul, selenul, telurul și astatiniul.

Avînd în vedere faptul că sînt cazuri în care formele polimorfe ale aceluiași element au o comportare diferită, una prezentînd caracteristicile metalelor, iar cealaltă ale nemetalelor (de exemplu : arsenul cenușiu este metalic, iar cel galben — nemetalic, grafitul este forma metalică a carbonului, iar diamantul — cea nemetalică) și ținînd seama de existența unor compuși în care un element este metal și nemetal în același timp (de exemplu : Pb_2 PbO_4, ICl, ICl_3, $I(IO_3)_3$), este mai corect a vorbi despre starea metalică și cea nemetalică, decît despre un metal și un nemetal.

Metalele se găsesc atît în stare nativă, cît și sub formă de compuși, funcție de activitatea lor chimică (v. mai departe).

Scanned with OKEN Scanner

În stare nativă se află un număr mic de metale (aur, argint, mercur etc.), a căror activitate este mai mică decît a hidrogenului, marea majoritate a elementelor existînd sub formă de compuși minerali : oxizi, silicați, sulfuri, sulfați, cloruri, carbonați etc.

Compușii minerali, mineralele, a căror compoziție procentuală conține un procent ridicat de unul sau mai multe metale sînt cunoscuți sub numele de minereuri și sînt utilizați pentru extracția acestor elemente. În cazul minereurilor complexe, formate din metale și nemetale, se efectuează o valorificare complexă a acestora.

În condiții normale, metalele sînt solide, singura excepție fiind mercurul care este lichid. Datorită forței mici de atracție dintre electronii periferici ai atomilor metalelor și nucleelor acestora, este posibilă desprinderea electronilor de stratul exterior sub formă de electroni mobili, care nu mai aparțin unui anumit atom, ci întregului metal, ceea ce generează formarea benzilor de energie, la fiecare nivel al acestor benzi coexistînd doi electroni cu spin antiparalel.

Din studiul metalelor cu radiații X s-a constatat că acestea au o structură cristalină, nodurile rețelei cristaline fiind ocupate de ionii pozitivi între care sînt amplasați electronii mobili, care pot fi puși în evidență prin efect fotoelectric, termoionic etc. Natura forțelor care acționează în cadrul unui astfel de sistem format din ionii metalici și electronii mobili generînd legătura metalică, a fost discutată detaliat.

Caracterul metalic al unui element este cu atît mai pregnant, cu cît numărul electronilor mobili este mai mare, acesta manifestîndu-se însă, numai atît timp cît elementul respectiv se află în stare solidă sau lichidă, dar dispărînd în stare gazoasă.

Toate metalele cristalizează în unul din următoarele trei tipuri de rețele cristaline : rețea cubică compactă, rețea cubică centrată intern sau rețea hexagonală compactă, ale căror caracteristici au fost discutate.

16.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Metalele sînt opace, chiar în strat subțire, opacitate determinata de electronii mobili care nu transmit mai departe vibrațiile undelor luminoase.

În stare compactă metalele prezintă luciu metalic, aceasta datorîndu-se proprietății de a reflecta razele de lumină ce cad pe suprafața lor. Cele mai multe metale reflectă aproape total radiațiile spectrului, indiferent de lungimea de undă, din care cauză sînt colorate în alb-argintiu sau cenușiu în diferite nuanțe. Singurele excepții sînt cuprul, care absoarbe lumina verde, ceea ce-i conferă o culoare roșcat-arămie, ceriul

Scanned with OKEN Scanner

și aurul, care datorită capacității de a absorbi lumina albastră au culoare galbenă. Metalele fin divizate își pierd luciul și devin negre, ca urmare a faptului că în această stare absorb toate radiațiile luminoase.

Greutatea specifică a metalelor are un domeniu larg de variație, de la 0,53 g/cm³ la litiu, la 22,6 g/cm³ la osmiu. Metalele a căror greutate specifică este mai mică de 5 g/cm³ sînt considerate a fi metale ușoare (Na, K, Cs, Ca, Mg, Al etc.), iar cele care depășesc această valoare — metale grele (Fe, Pb, Cu, Sn, Ag, Au etc.).

Datorită structurii pe care o posedă, metalele au proprietatea de a conduce curentul electric, avînd în general o conductibilitate electrică specifică mare, valoarea acesteia fiind funcție atît de sarcina, masa și viteza electronului, cît și de numărul electronilor existenți într-un centimetru cub de metal. Electroconductibilitatea metalelor diferă mult de cea a electroliților prin însăși natura fenomenului care o generează în timp ce electroliții se descompun la trecerea curentului electric, conductibilitatea acestora crescînd odată cu ridicarea temperaturii, în cazul metalelor nu se produc descompuneri ale substanței, valoarea acestei caracteristici mărindu-se prin coborîrea temperaturii.

La temperatura de zero absolut, metalul nu mai opune nici o rezistență la trecerea curentului electric; fenomenul acesta este cunoscut sub numele de supraconductibilitate. Metalele cu cea mai bună conductibilitate electrică sînt argintul, aurul, cuprul și aluminiul.

Spre deosebire de metale, conductibilitatea electrică a semimetalelor crește prin topire. Prezența unor atomi străini în rețeaua metalică duce la o creștere a rezistenței electrice, din care cauză conductorii electrici se fabrică din metale cu puritate ridicată (de obicei cupru și aluminiu), în timp ce pentru rezistențele electrice se utilizează aliaje metalice.

O altă proprietate a metalelor, determinată tot de existența electronilor mobili este termoconductibilitatea acestora. Capacitatea de transmitere a căldurii se datorește transmiterii și amplificării oscilațiilor ionilor din nodurile rețelei aflați în partea încălzită a unui metal, de către electronii mobili, proces care are loc pînă în momentul în care temperatura metalului se uniformizează. Valoarea termoconductibilității metalelor reprezintă un criteriu de alegere al acestora drept materiale pentru fabricarea instalațiilor care necesită încălzire și răcire rapidă (schimbătoare de căldură, radiatoare, cazane de abur etc.). Întrucît la toate metalele se aplică legea Wiedemann-Frantz care arată că raportul dintre electroconductibilitate și termoconductibilitate este constant, este evident că ordonarea metalelor funcție de valorile conductibilității termice este aceeași ca și pentru conductibilitatea electrică.

Temperatura de topire a metalelor înregistrează un domeniu foarte larg de variație, de la —39°C — valoare corespunzătoare mercurului — pînă la 3 380°C — temperatura de fuziune a wolframului. În general,

metalele ușoare au puncte de topire mai scăzute, iar cele grele — ridicate ; variația valorii acestei caracteristici funcție de numărul atomic al elementului a fost prezentată mai înainte.

Comportarea metalelor într-un cîmp magnetic, este, de asemenea, determinată de structura învelișului electronic, în acest sens se deosebesc trei categorii de metale : metale paramagnetice care se magnetizează în cîmpul magnetic în același sens cu cîmpul și totodată concentrează liniile de forță ale acestuia (aluminiul, titanul, vanadiul, cromul, manganul, platina etc.), metale feromagnetice avînd o comportare similară celor paramagnetice, dar de circa un milion de ori mai puternic magnetismul metalului menținîndu-se și după îndepărtarea magnetului (ex. : fierul, cobaltul, nichelul), motiv pentru care acestea se utilizează pentru fabricarea busolelor, a electromagneților pentru electromotoare și dispozitive automate de comandă etc. și, o ultimă categorie, metale diamagnetice care introduse în cîmp magnetic se magnetizează în sens invers cîmpului, împărștiind liniile de forță ale acestuia (ex. : bismutul, cuprul, staniul, aurul, argintul etc.).

Duritatea metalelor este proprietatea acestora de a rezista la acțiuni mecanice exterioare, care tind să le distrugă suprafața. Valoarea acestei caracteristici pentru metale variază în scara Mohr de la 0,2, corespunzătoare cesiului pînă la 9 pentru crom, metalele dure fiind utilizate pentru confecționarea aparatelor și sculelor utilizate în prelucrarea materialelor cu durități inferioare.

Rezistența opusă de metal forțelor exterioare ce acționează pentru a produce întinderea, comprimarea, îndoirea, răsucirea și chiar ruperea metalului reprezintă valori caracteristice fiecărui metal.

Sub acțiunea unor forțe exterioare puternice, metalele suferă deformări elastice (care dispar după încetarea acțiunii forței) sau plastice (permanente) ; rezistența la deformări plastice este mai mare în cazul metalelor feroase, decît în cazul neferoaselor. Plasticitatea metalelor crește odată cu ridicarea temperaturii ceea ce permite prelucrarea metalelor la cald prin filetare sau laminare. Proprietățile de ductibilitate (tragere în fire) și maleabilitate (tragere în foi) a metalelor nu se mai întîlnesc și în cazul semimetalelor, acestea din urmă fiind friabile.

16.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Comportarea tipică a metalelor în reacțiile chimice este determinată în primul rînd de caracterul lor electropozitiv, deci de capacitatea de a ceda electronii de valență, proprietate determinată de structura învelișurilor exterioare ale atomilor.

Scanned with OKEN Scanner

Înşiruirea metalelor în ordinea descrescătoare a capacităţii de cedare a electronilor, a activităţii lor chimice considerată comparativ cu cea a hidrogenului cunoscută sub numele de *seria tensiunilor electrochimice a lui Volta, este următoarea :* Cs, Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Pd, Hg, Pt, Au. Fiecare metal din această serie poate înlocui în soluţiile compuşilor lor, toate metalele ce-i urmează. De exemplu, zincul poate substitui plumbul din azotatul de plumb :

$$Zn + Pb(NO_3)_2 = Zn(NO_3)_2 + Pb$$

Metalele situate înaintea hidrogenului în seria tensiunilor electrochimice îl pot substitui pe acesta din compuşii săi. Astfel, metalele alcaline descompun apa cu degajare de hidrogen, chiar la temperatură obişnuită, calciul dă această reacţie doar la încălzire, magneziul la fierbere, iar fierul doar în stare incandescentă. În mod analog, metalele de la începutul seriei descompun acizii diluaţi, punînd hidrogen în libertate, în timp ce metalele din partea dreaptă a hidrogenului sînt atacate doar de acizi foarte tari şi concentraţi : cuprul şi argintul de acidul azotic şi acidul sulfuric concentrat, iar platina şi aurul — de apa regală.

În acest sens variază şi capacitatea de combinare a metalelor cu oxigenul — oxidabilitatea acestora : metalele de la începutul seriei tensiunilor electrochimice pînă la lantan inclusiv se combină cu oxigenul chiar la temperatura ordinară, cele plasate între magneziu şi plumb — reacţionează doar prin încălzire, în timp ce argintul, platina şi aurul nu se combină cu oxigenul nici la temperatură ridicată. Din acest motiv ultimele trei se desemnează sub numele de metale rare, în timp ce anterioarele sînt numite metale uzuale.

Comportarea metalelor faţă de celelalte nemetale este similară cu cea faţă de oxigen. Primele elemente ale seriei tensiunilor electromotoare se combină exploziv cu clorul, în timp ce clorurarea platinei şi aurului este posibilă numai cu apă regală.

Metalele se combină direct cu sulful, formînd sulfuri, excepţie făcînd aurul şi platina.

16.4. ALIAJE

În tehnică se folosesc rareori metale în stare pură, de obicei, utilizîndu-se aliajele — faze solide (sau lichide) omogene compuse din două sau mai multe metale — ale căror proprietăţi mecanice şi rezistenţa faţă de agenţi chimici sînt superioare celor ale componenţilor.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul diagramelor de solidificare și analiză termică a aliajelor, au arătat existența a trei tipuri caracteristice : soluții solide, combinații intermetalice și așa-numitele faze intermediare.

Aliajele nu sînt simple amestecuri ale componenților, întrucît prin geneza lor se formează benzi de valență și de conducție comune între orbitalii și electronii respectivi ai metalelor, ceea ce determină apariția unor noi materiale, ale căror proprietăți diferă de cele ale metalelor inițiale.

Formarea uneia sau alteia din cele trei tipuri de faze mai sus amintite este determinată de alegerea metalelor ce se combină pentru a forma aliajul respectiv. În funcție de acest factor metalele se împart în patru clase, prezentate în tabelul 16.1.

Tabelul 16.1

Clasificarea metalelor funcție de tipul de aliaj pe care-l formează

I	II	III	IV
Li Be			(B) (C)
Na Mg		Al	S
K Ca	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu	Zn Ga	Ge As Sc
Rb Sr	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag	Cd In	Sn Sb Te
Cs Ba	La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au	Hg Te	Pb B Po
Fr Ra	Ac		

Pentru a se genera serii continue de soluții solide, este necesar ca metalele participante să aibă proprietăți chimice asemănătoare și valori ale razelor atomice apropiate. Aceste condiții sînt îndeplinite de metalele care fac parte din aceeași clasă pentru cele din clasa a II-a impunîndu-se o restricție suplimentară, aceea ca elementele să fie din grupe apropiate ale sistemului periodic (ex. : K + Rb, Mo + W, In + Pb, As + Sb).

Prin combinarea unui metal din clasa I, cu un metal din clasa a III-a sau a IV-a sau a unui metal din clasa a II-a cu unul dintr-a IV-a se formează combinații intermetalice, care în primul caz au rețele cristaline de tipuri cunoscute, iar în cel de-al doilea au rețele de forme specifice ce diferă de cele ale compușilor ionici uzuali.

În combinațiile intermetalice componenții participă în proporții stoechiometrice definite, în unele cazuri avînd valențele uzuale (ex. : Mg_2Si, Mg_3As_2), iar în alte cazuri formulele brute indică valențe anormale ale elementelor (ex. : LiZn, CoSb, FeSb).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 19.1 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7	8
27	Iluminare	E	Raportul dintre fluxul luminos $d\Phi$ primit de o suprafață elementară din jurul unui punct și aria dS a acesteia	$E = \frac{d\Phi}{dS}$	lux	lx	$J \cdot L^{-2}$	Iluminarea unei suprafețe de un metru pătrat care primește, perpendicular pe ea, un flux luminos de un lumen, uniform repartizat
28	Putere (electrică) aparentă	S	Energia electromagnetică globală transmisă într-un anumit sens în unitatea de timp în regim sinusoidal permanent	$S = \sqrt{P^2 + Q^2}$	volt-amper	VA	L^2MT^{-3}	Puterea aparentă a unui circuit electric în curent alternativ prin care trece un curent alternativ cu intensitatea eficace aplicată la capetele sale este de un volt
29	Putere (electrică) reactivă	Q	Energie fluctuantă care se transmite în măsură egală dar în sensuri contrare în cele două alternanțe ale unei perioade mediată pe o alternanță		volt amper reactiv	var	L^2MT^{-3}	Puterea reactivă a unui circuit electric în curent alternativ, prin care trece un curent alternativ, cu intensitate eficace de un amper, defazat, cu $\pi/2$ față de tensiunea aplicată având valoare eficace de un volt
			Alte mărimi electromagnetice					
30	Flux electric (flux al inducției electrice)	ψ	Fluxul vectorului inducției electrice printr-o suprafață	$\psi = DS$	Unitate SI de cîmp	—	TI	Fluxul electric total produs de sarcina electrică de un coulomb

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 19.1 (continuare)

0	1	2	3	4	5	6	7	8
31	Inducţie electrică	D	Mărime vectorială care caracterizează cîmpul electric (în dielectrici)	$D = \frac{q}{S}$	Coulomb pe metru pătrat	C/m²	$L^{-2}TI$	Inducţia electrică care produce un flux de o unitate SI de flux electric printr-o suprafaţă plană cu aria de 1m² normală pe cîmp.
32	Reluctanţă	R	Raportul dintre tensiunea magnetomotoare din lungul unui circuit magnetic care îl străbate	$R = \frac{F}{\Phi}$	amper pe weber	A/Wb	$L^{-2}M^{-1}T^{2}I^{2}$	Reluctanţa circuitului magnetic în care tensiunea magnetomotoare de un amper produce un flux de un weber
33	Rezistivitate	ρ	Rezistenţă electrică specifică	$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$	ohm-metru	Ω·m	$L^{3}MT^{-3}I^{-2}$	Rezistivitatea materialului izotrop din care un conductor cu lungimea de 1 metru şi secţiunea de un metru pătrat are rezistenţa de un ohm
34	Permitivitate (dielectrică)	ε	Raport dintre inducţia electrică şi intensitatea cîmpului electric dintr-un mediu izotrop	$\varepsilon = \frac{D}{E}$	farad pe metru	F/m	$L^{-3}M^{-1}T^{4}I^{2}$	Permitivitatea mediului izotrop în care un cîmp electric de un volt pe metru produce o inducţie electrică de un coulomb pe metru pătrat
35	Permeabilitate (magnetică)	μ	Raportul dintre inducţia magnetică dintr-un mediu izotrop şi intensitatea cîmpului magnetic	$\mu = \frac{B}{H}$	henry pe metru	H/m	$LMT^{-2}I^{-2}$	Permeabilitatea mediului izotrop în care cîmpul magnetic de un amper pe metru produce inducţia magnetică de un tesla

Scanned with OKEN Scanner

19.7. SISTEMUL M.Kf.S.

Acest sistem are ca mărimi fundamentale : lungimea, forța și timpul iar ca unități : metrul (m), kilogramul forță (kgf) și secunda (s), la care se adaugă gradul de temperatură (grd) pentru mărimile termice.

Metrul și secunda sînt definite în același mod ca în SI, iar kilogramul forță (kgf) reprezintă forța a cărei valoare este egală cu valoarea prototipului internațional al kilogramului (masă), măsurată în vid, la accelerația normală a căderii libere, egală cu 9,80665 m/s^2.

Pentru a evita confuzia dintre kilogramul forță și kilogramul (masă) s-a propus termenul de kilopond pentru kilogramul forță.

Sistemul M.Kf.S. tolerează cîteva unități necoerente :

— ora, (h) folosită în unele cazuri drept unitate pentru timp (1 h = = 3 600 s) ;

— calul-putere (1 CP = 0,7355 kW = 75 kgf·m/s) ;

— kilocaloria (1 kcal = 4,1868 kJ = 426,93 kgf·m).

19.8. SISTEMUL ANGLO-SAXON

Sistemul F.P.S (foot-pound-second system) are aceleași mărimi fundamentale ca și sistemele C.G.S. și S.I., iar ca unități corespunzătoare : foot (1 ft = 0,3048 m), pound (1 lb = 0,4535924 kg), secunda (s).

Unitatea de forță este poundal (1 bal) și reprezintă forța care imprimă unei mase de un pound o accelerație de un foot pe secundă la pătrat (1 bal = 1 $lb \cdot ft/s^2$ = 0,138255 N).

Sistemul Anglo-Saxon tehnic (gravitational units)

Conține aceleași mărimi fundamentale ca și MKfS, avînd ca unități : foot (ft), pound force (1 lbf = 4,44822 N), secundă. Unitatea de masă a acestui sistem este slug (1 slug = 1 $lbf \cdot s^2/ft$ = 14,5939 kg).

BIBLIOGRAFIE

Bescov, S. D. *Calcule tehno-chimice*. Bucureşti, Editura tehnică, 1970.

Beral, E. şi Zapan, M. *Chimia anorganică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1955.

Beral, E. şi Zapan, M. *Chimie organică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1957.

Bratu, Em. *Operaţii şi utilaje în industria chimică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1970.

Caton, Laurenţiu. *Curs de chimie anorganică*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1962.

Cosma, I. şi Cosma, N. *Probleme şi exerciţii de chimie organică*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1974.

Dărgulescu, Coriolan şi Petrovici Emil. *Chimie anorganică, modernă*. Timişoara, Editura Facla, 1973.

Diaconu Dumitru şi Diaconu Emilia. *Probleme şi exerciţii de chimie*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1974.

Floreascu, M. *Industria chimică şi petrochimică din România*. Bucureşti, Editura tehnică, 1972.

Glück Anderi. *Metode matematice în industria chimică*, Bucureşti, Editura tehnică, 1971.

Ianu, A. *Chimie anorganică*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1969.

Ianu, A., Cerbu, A., Dinescu, A., Barca, F. *Calcule şi probleme în practica chimică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1969.

Literat Liviu. *Chimie generală*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1975.

Macarovici, C. *Chimie anorganică*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1972.

Marinescu Achim. *Probleme de chimie*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1971.

Mărculeţiu, V. *Probleme de chimie pentru concursul de admitere în învăţământul superior*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1972.

Neniţescu, C. D. *Tratat de chimie generală*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1972.

Neniţescu, C. D. *Chimie organică*. vol. I şi II. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1975.

Scanned with OKEN Scanner

Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1972.
Pauling Linius. *Chimie generală*. Bucureşti, Editura ştiinţifică, 1972.
Pincovschi, E. *Îndrumătorul laborantului chimist*. Bucureşti, Editura tehnică, 1975.
Page, A. John. *Principii şi experienţe de chimie*. Bucureşti, Editura tehnică, 1973.
Petrovanu, M. şi Herşcovici, M. *Istoria chimiei*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1967.
Rabega, C. şi Rabega, M. *Sinteze Lyceum*. Bucureşti, Editura Albatros, 1973.
Rişavi, I. şi Ionescu, I. *Chimie şi probleme de chimie*. Bucureşti, Editura tehnică, 1974.
Rankoma, K. *Geochimia*. Bucureşti, Editura tehnică, 1970.
Străjescu, M. şi Cosma, M. *Compendiu de chimie anorganică*. Cluj, Editura Dacia, 1975.
Tănase, D. şi Podăreanu, P. *Probleme de chimie*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1973.

Scanned with OKEN Scanner

Prepararea unor reactivi
[după Em. Bratu]

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
1	Acetat de sodiu — soluție 0,2 n	Hidroxid de sodiu — normal Acid acetic — normal Apă distilată	200 cm^3 200 cm^3 600 cm^3	Se amestecă soluțiile în ordinea dată.	
2	Acetatul standard $pH = 4,62$	Hidrat de sodiu — normal Acid acetic — normal Apă distilată	50 cm^3 100 cm^3 600 cm^3	Se amestecă soluțiile în ordinea dată.	
3	Acid acetic — soluție normală	Acid acetic pentru analiză Apă distilată Hidroxid de sodiu normal Fenolftaleină	60,05 g pînă la 1 000 cm^3 pentru titrare indicator	— Se ia această cantitate, se introduce într-un balon cotat și se aduce la semn (1 000 cm^3) cu apă distilată. — Se titrează 20 cm^3 din această soluție cu hidroxid de sodiu 1 n în prezența fenolftaleinei ca indicator Factorul soluției : $af_a = bf_b$ în care : f_a = factorul acidului acetic normal ; $a = 20$ cm^3 = cantitatea de acid luată pentru titrare ; f_b = factorul hidroxidului de sodiu 1 n $b = cm^3$ hidroxid de sodiu 1 n cu care s-a titrat.	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
4	Acid acetic — soluție 0,2 n	Acid acetic normal Apă distilată	200 cm^3 pînă la 1 000 cm^3	Se ia exact cu o pipetă 200 cm^3 acid acetic normal. Se aduce cu apă distilată la 1 000 cm^3 într-un balon cotat.	
5	Acid clorhidric — soluție 0,1 n	Acid clorhidric Apă distilată Metilorange Carbonat de sodiu 0,1 n	$\frac{36,46 \times 2}{10} = 7,292$ g pînă la 2 000 cm^3 indicator 20 cm^3	Se prepară 2 l de soluție. Pentru această cantitate este nevoie de : $\frac{36,46 \times 2}{10} = 7,292$ g HCl care corespunde la : $\frac{7,292 \times 1\,000}{443} = 16,5$ cm^3 acid cu densitatea 1,19. Într-un balon de 2 000 cm^3 se toarnă cantitatea de acid calculată + exces 0,5 cm^3. Se aduce la semn cu apă distilată. Se agită bine. Clacului factorului : într-un pahar se iau 20 cm^3 carbonat de sodiu soluție 0,1 n, care se diluează la 100 cm^3 cu apă distilată. Se adaugă 3—4 picături metilorange și titrează cu soluție de acid clorhidric preparată. Viraj culoare roșu-orange. $f_a = \frac{3\ 20\ f_c}{X}$ în care :	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				f_a = factorul acidului clorhidric; f_c = factorul carbonatului 0,1 n; X cm³ — acid clorhidric cu care s-a titrat 20 cm³ carbonat; A cm³ — cantitatea de soluţie de acid clorhidric, în care se face corectarea factorului. Pentru factorul $f = 1\,000$ trebuie să se mai adauge în balonul cotat: $A(f_a - 1\,000)$ cm³ apă distilată. Se adaugă ceva mai puţină apă distilată şi se agită bine soluţia şi se repetă stabilirea factorului pînă la obţinerea exactă a factorului 1,000.	
6	Acid oxalic — soluţie 0,01 n	Acid oxalic Apă redistilată	100 cm³ pînă la 1 000 cm³	Se prepară prin diluarea acidului oxalic 0,1 n. Se ia cu o pipetă exact 100 cm³. Se aduce într-un balon cotat de 1 000 cm³. Se aduce la semn cu apă redistilată.	
7	Acid rozolic — soluţie alcoolică 0,5%	Acid rozolic Alcool etilic	0,5 g 50 vol, % (100 cm³)	Se dizolvă 0,5 g acid rozolic în 100 cm³, alcool etilic 50 vol. %	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
8	Acid oxalic — soluție 0,1 n	Acid oxalic cristalizat Apă redistilată	6,303 g pînă la 1 000 cm^3	Se cîntărește pe o sticlă de ceas exact: $\frac{0{,}1 \text{ mol } (COOH)_2 + 2H_2O}{2} = \frac{0{,}1 \times 126{,}07}{2} = 6{,}303$ g acid oxalic cristalizat pentru analiză. Se dizolvă în apă redistilată, într-un balon cotat de 1 000 cm^3. Se aduce la semn cu apă redistilată.	
9	Acid sulfomolibdenic pentru determinarea fosfaților	Molibdat de amoniu Apă distilată Acid sulfuric concentrat ($\rho = 1{,}84$)	10 g 250 cm^3 150 cm^3	Se dizolvă 10 g molibdat de amoniu în 250 cm^3 apă distilată. Se adaugă în porțiuni și răcind 150 cm^3 acid sulfuric concentrat cu $\rho = 1{,}84$.	
10	Acid sulfuric — soluție 0,1 n	Acid sulfuric Apă Carbonat de sodiu 0,1 n Metilorange	4,904 g 1 000 cm^3 indicator	O soluție de acid sulfuric 0,1 n conține: $\frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \cdot 10} = \frac{98{,}086}{2 \cdot 10} = 4{,}904$ g H_2SO_4/l. Se verifică măsurînd densitatea cu un areometru — concentrația acidului sulfuric concentrat disponibil. Dintr-un acid cu densitatea 1,82 care conține 163 g H_2SO_4 la litru va trebui: $\frac{4{,}904 \times 1\,000}{1\,639} = 3{,}0$ cm^3.	Calculul factorului ca la reactivul 5.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				Se măsoară cu o pipetă gradată acest volum. Se dizolvă într-un litru de apă într-o sticlă cu dop şlefuit. Se stabileşte factorul titrînd cu carbonat de sodiu 0,1 n în prezenţa metilorange-ului.	
11	Acid sulfuric — soluţie 1 : 3	Acid sulfuric concentrat $\rho = 1{,}82$ Apă distilată	100 cm^3 300 cm^3	Se toarnă cu precauţie şi agitînd continuu 100 cm^3 acid sulfuric concentrat cu $\rho = 1{,}82$ în 850 cm^3 apă distilată.	
12	Acid sulfuric fumans, 20—25% SO_3	Acid sulfuric fumans Trioxid de sulf		Dacă acidul sulfuric fumans de care se dispune este mai concentrat se diluează cu acid sulfuric concentrat pînă se ajunge la $\rho = 1{,}90$. Dacă acidul sulfuric fumans disponibil este mai slab se concentrează dizolvînd în el la cald o cantitate de trioxid de sulf pentru a-i ridica densitatea la 1,90.	
13	Agar nutritiv pentru determinarea numărului Coli	Apă Carne slabă tocată Agar-Agar Peptonă Clorură de sodiu Carbonat de sodiu Taurocolat de sodiu Lactoză	1 000 cm^3 500 g 60 g 20 g 10 g 10 cm^3 1 g 10 g	Se ia 1 000 cm^3 apă. Se adaugă 500 g carne slabă tocată. Se ţine la rece 24 ore amestecîndu-se des. Se adaugă 60 g Agar-Agar. Se lasă peste noapte să se înmoaie. Se fierbe 2 ore îngrijind să nu se ardă.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
		Fuxină în alcool	5 cm^3	Se strecoară la cald printr-o pînză deasă.	
		Sulfit de sodiu, soluție 10%	25 cm^3	Se adaugă 20 g peptonă, 10 g clorură de sodiu.	
				Se fierbe o oră.	
				Se neutralizează cu carbonat de sodiu 0,1 n.	
				Se mai fierbe o oră.	
				Se strecoară la cald printr-o pînză deasă.	
				Se aduce la un litru.	
				Se sterilizează în autoclava cu vapori.	
				Se adaugă 10 cm^3 carbonat de sodiu, 0,1 n 1 g taurocolat de sodiu.	
				Se încălzește 10 min în vapori la 100°C.	
				Se adaugă 10 g lactoză, 5 cm^3 soluție saturată de fuxină în alcool și 25 cm^3 sulfit de sodiu, soluție 10%.	
				Se toarnă cîte 15 cm^3 în eprubete mici acoperite cu dop de vată.	
				Se sterilizează în autoclavă.	
				Acest mediu nutritiv roșu la cald, devine aproape incolor la rece. Se păstrează ferit de lumină. El poate fi păstrat atît timp cît nu apare, la rece, culoarea roșie.	
14	Amestec Eschka	Magnezie calcinată (MgO)	2 părți	Se amestecă intim cele două componente	
		Carbonat de sodiu anhidru	1 parte		

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
15	Amidon în soluție de iodură și clorură de zinc	Amidon solubil (Merck) Apă distilată Clorură de zinc Pilitură de zinc iod	4 g 110 cm^3 20 g 1 g 2 g	Se freacă într-un mojar 4 g amidon solubil cu puțină apă distilată. Lichidul obținut se toarnă cu încetul și amestecînd mereu într-o soluție de 20 g clorură de zinc în 100 cm apă. Se fierbe pînă la solubilizarea amidonului. Se adaugă următoarea soluție preparată la cald : 10 cm^3 apă, 1 g pilitură de zinc, 2 g iod. Se completează totul la 100 cm^3 apă distilată. Se păstrează în sticle brune.	Reactivul trebuie să îndeplinească următoarele condiții : — să fie incolor. — 1 cm^3 reactiv diluat la 20 cm^3 cu apă distilată să nu se coloreze albastru prin adăugare de acid sulfuric diluat ; — să se coloreze albastru prin adăugarea unei picături soluție de iod
16	Amidon — soluție 1%	Amidon solubil (Merck) Apă distilată Iodură de mercur	1 g 100 cm^3 puțin	Se freacă într-un mojar 1 g amidon solubil cu 100 cm^3 apă distilată. Se filtrează printr-un filtru cutat. După răcire se adaugă, pentru mai bună conservare puțină iodură de mercur.	
17	Amoniac — soluție 10% NH_3	Amoniac concentrat ($\rho = 0{,}910$) Apă distilată	100 cm^3 100 cm^3	Se diluează cantitatea de amoniac cu apă.	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
18	Apă de brom, saturată	Brom Apă		Se tornă în apă o cantitate de brom astfel ca după saturare să mai rămînă la fund un mic exces de crom.	
19	Apă redistilată	Apă distilată Permanganat de potasiu Hidrat de bariu		Se redistilă apa distilată după ce i s-a adăugat permanganat de potasiu şi hidrat de bariu.	
20	Azotat de argint 1 cm^3 titrează 1 mg clor	Azotat de argint Apă distilată Clorură de sodiu soluţie care cuprinde 1 mg clor/cm^3 (2,5415 g NaCl crist. calcinată la litru)	4,7914 g pînă la 1 000 cm^3 20 cm^3	1 000 cm^3 de soluţie trebuie să conţină cantitatea de azotat de argint care să titreze după reacţia : $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$ 1 000 mg = 1 g de clor sub formă de cloruri : $\frac{1 \text{ mol } AgNO_3}{1/2 \text{ mol } Cl_2} = \frac{169,89}{35,457} =$ = 4,7914 g azotat de argint pentru amnaliză. Se aduce într-un balon cotat de 1 000 cm^3. Se umple pînă la semn cu apă distilată. Pentru determinări precise se verifică concentraţia soluţiei de azotat de argint titrînd 20 cm^3 dintr-o soluţie de clorură de sodiu care cuprinde 1 mg/cm^3.	

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
21	Azotat de bariu, soluție 10 grade germane, după DIN 8106	Azotat de bariu pentru analiză Apă distilată	1 g pînă la 1 000 cm^3	Într-o fiolă de sticlă se usucă o oră în etuvă la 100°C 1 g azotat de bariu pentru analiză. Din azotatul de bariu astfel uscat se cîntărește exact : $\frac{1 \text{ mol } Ba(NO_3)_2 \times 10 \times 10}{1 \text{ mol } CaO \times 1\,000} =$ $= \frac{261{,}38 \times 100}{26{,}08 \times 1\,000} = 0{,}4662$ g. Se aduce într-un balon cotat de 1 000 cm^3. Se adaugă apă distilată pînă la semn. Se agită bine. Se păstrează într-o sticlă de 1 l cu dop șlefuit.	
22	Bicromat de potasiu, soluție 0,1 n	Bicromat de potasiu Apă distilată	4,9035 g pînă la 1 000 cm^3	Din reacție rezultă că soluția de bicromat conține : $\frac{0{,}1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{0{,}1 \times 294{,}21}{6} =$ $= 4{,}9035$ g bicromat de potasiu. Se cîntăresc exact 4,9035 g bicarbonat de potasiu purificat. Se aduce într-un balon cotat, de 1 000 cm^3. Se umple pînă la semn cu apă distilată. Se agită pînă la dizolvare și omogenizare.	

Scanned with OKEN Scanner

Nr crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
23	Bicromat de potasiu, soluție pentru determinarea clorului	Bicromat de potasiu pentru analiză Apă distilată Acid sulfuric concentrat	4,9035 g 100 cm^3 2 picături	Se dizolvă cantitatea de bicromat pentru analiză în 50 cm^3 apă distilată. Se adaugă 2 picături acid sulfuric. Se umple pînă la semn cu apă distilată. Se aduce la 100 cm^3 cu apă distilată.	
24	Bicromat de potasiu pentru spălarea vaselor	Bicromat de potasiu Acid sulfuric 80—95%	100 g 900 cm^3	Se dizolvă bicromatul în cantitatea de acid sulfuric.	
25	Brucină, soluție în cloroform, după Haase	Brucină Cloroform	5 g 100 cm^3	Se dizolvă 5 g brucină în 100 cm^3 cloroform. Se păstrează în sticlă brună cu dop șlefuit.	
26	Carbonat de amoniu, soluția amonicală	Carbonat de amoniu Apă distilată Amoniac 10%	20 g 80 cm^3 pînă la 1 000 cm^3	Se dizolvă 20 g carbonat de amoniu în 80 cm^3 apă distilată. Se completează cu amoniac 10% pînă la 100 cm^3.	
27	Carbonat de sodiu, soluție 0,1 n	Carbonat de sodiu anhidru Apă distilată	10 g pînă la 1 000 cm^3	Într-o fiolă de cîntărire se iau aproximativ 10 g de carbonat de sodiu anhidru, fiola descoperită se ține — agitînd din timp în timp — 2 ore la 180—200°C, de preferință în blocul de aluminiu special pentru acest scop. Se ține blocul acoperit tot timpul cu o sticlă de ceas.	Se va evita turnarea carbonatului din fiolă într-o pîlnie de unde să fie trecut în balon prin dizolvarea cu apă distilată.

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				Se răceşte fiola în exicator. Se cîntăreşte fiola acoperită cu capacul ei. Se varsă o cantitate de sodiu 5,3 g direct în gîtul unui balon cotat de 1 000 cm^3. Se cîntăreşte fiola cu restul carbonatului, prin diferenţă se determină precis cantitatea introdusă în balonul cotat. Se umple balonul pînă la semn cu apă distilată. Se dizolvă complet carbonatul. Factorul soluţiei preparate este: $f = \frac{2 \cdot 10}{106} a = \frac{1}{5,3} a$ unde a — g carbonat de sodiu.	Carbonatul de sodiu anhidru formează cu apa o piatră tare care se dizolvă încet şi care astupă gîtul pîlniei.
28	Carbonat de sodiu, soluţie 20%	Carbonat de sodiu cristalizat ($Na_2CO_3+10H_2O$) Apă distilată	540 g 460 cm^3	Se dizolvă cantitatea de carbonat în 460 cm^3 apă distilată.	
29	Clorură de amoniu soluţie 12,5%	Clorură de amoniu pentru analiză Apă distilată	100 g 700 cm^3	Se dizolvă 100 g NH_4Cl în 700 cm^3 apă distilată.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 **(continuare)**

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
30	Clorură de bariu — soluție 0,1 n	Clorură de bariu cristalizată	12,215 g	Pe o sticlă de ceas se cîntărește exact : $\frac{0{,}1 \text{ mol } (BaCl_2 + 2H_2O)}{2} =$ $= \frac{0{,}1 \times 244{,}30}{2} = 12{,}215$ g. Clorura de bariu cristalizată. Se continuă ca la reactivul 21.	
31	Clorură de bariu soluție 12 grade germane, după Clark	Clorură de bariu cristalizată pentru analiză	0,523 g	Pe o sticlă de ceas se cîntărește exact : $\frac{1 \text{ mol } (BaCl_2 + 2H_2O) \times 10 \times 12}{1 \text{ mol } CaO \times 1\,000} =$ $= \frac{244{,}30 \times 10 \times 12}{56{,}08 \times 1\,000} = 0{,}523$ g clorură de bariu cristalizată pentru analiză. Se continuă ca la azotatul de bariu, soluție 10 grade germane după DIN 8106.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
32	Clorură de bariu soluţie 22 grade franceze de duritate	Clorură de bariu cristalizată Apă distilată	0,537 g 1 000 cm³	Pe o sticlă de ceas se cîntăreşte exact : $\frac{1 \text{ mol } (BaCl_2 \cdot 10H_2O) \times 10 \times 22}{1 \text{ mol } CaCO_3 \times 1\,000} =$ $= \frac{244{,}30 \times 10 \times 22}{100{,}08 \times 1\,000} = 0{,}537$ g clorură de bariu cristalizat. Se aduce într-un balon cotat de 1 000 cm³, se adaugă apă distilată pînă la semn. Se agită bine. Se păstrează într-o sticlă cu dop şlefuit.	
33	Clorură de bariu — soluţie 10%	Clorură de bariu Apă	100 g 900 cm³	Se dizolvă clorura de bariu ($BaCl_2 + 2H_2O$) cristalizat în 900 cm³ apă.	
34	Clorură cuproasă, soluţie amoniacală	Clorură cuproasă (Cu_2Cl_2) Clorură de amoniu Apă Amoniac	200 g 250 g 750 cm³	Se prepară soluţia din cantităţile arătate. Imediat înainte de întrebuinţare se amestecă această soluţie cu amoniac în proporţie : 2 vol. soluţie Cu_2Cl_2 la 1 vol. amoniac concentrat ($\rho = 0{,}910$). Soluţia se fereşte pe cît posibil cu contactul cu aerul.	Se păstrează în sticlă cu dop de cauciuc sau plută. În dop se înfige o tablă sau o sită de cupru care pătrunde în *lichid.*

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
35	Clorură manganoasă soluție pentru determinarea oxigenului după Winkler	Clorură manganoasă Apă distilată și fiartă Iodură de potasiu	80 g 100 cm^3	Se dizolvă clorura manganoasă ($MnCl_2 + 4H_2O$) liberă de fier în 100 cm^3 apă distilată și fiartă. Soluția nu trebuie să depună iod în cantități apreciabile dacă se toarnă într-o soluțne de iodură de potasiu.	
36	Cromat de potasiu — soluție 10%	Cromat de potasiu Apă distilată	10 g 90 cm^3	Se dizolvă cromatul de potasiu (liber de clor) în apă distilată.	
37	Fenolftaleină, soluție alcoolică 0,375% după DIN 8106	Fenolftaleină Alcool metilic	3,75 g 1 l	Se dizolvă fenolftaleina în alcoolul metilic.	
38	Fenolftaleină soluție alcoolică 1%	Fenolftaleină Alcool etilic	1 g 100 cm^3	Se dizolvă 1 g fenolftaleină în 100 cm^3 alcool etilic 69—78% vol.	
39	Fosfat de amoniu — soluție 10%	Fosfat secundar de amoniu Apă	100 g 900 cm^3	Se dizolvă fosfatul secundar de amoniu $(NH_4)_2HPO_4$ în 900 cm^3 apă.	
40	Gelatină nutritivă	Apă Carne slabă tocată Peptonă Witte Clorură de sodiu Gelatină albă Hidroxid de sodiu 0,1 n Carbonat de sodiu cristalizat Turnesol Fenolftaleină	900 cm^3 300 g 10 g 5 g 100 g 30 cm^3 1,5 g	Se ia apa în care se adaugă carnea slabă tocată. Se ține la rece 24 ore Se adaugă 10 g peptonă Witte și 5 g clorură de sodiu. Se încălzește 30 min în oala cu vapori. Se lasă să se răcească. Se strecoară Se adaugă 100 g gelatină albă. Se lasă se înmoaie cîteva ore. Se încălzește 30 min în oala cu vapori pentru dizolvarea gelatinei. Se adaugă 30 cm^3 hidroxid de	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
				sodiu 0,1 n. Se neutralizează cu hidroxid de sodiu 0,1 n pînă la reacție neutră față de hîrtia de turnesol. Se încălzește în oala cu vapori încă 15 min. Se verifică reacția neutră cu părțile de turnesol. Se adaugă 1,5 g carbonat de sodiu crist. Se încălzește în vapori 30 min. Se strecoară printr-o pînză deasă. Cu această gelatină se umple în cantități de 10 cm^3, eprubetele sterilizate care se astupă cu dopuri de vată și apoi cu hîrtie. Se sterilizează prin încălzire timp de 15—20 min în vapori. Acest mediu nutritiv cu gelatină trebuie să fie clar gălbui, solid la 26°C, lichid peste 30°C, alcalin față de turnesol și slab acid față de fenolftaleină.	
41	Hidroxid de bariu, soluție 0,1 n	Hidroxid de bariu Apă distilată	13,8 g 1 000 cm^3	Se cîntărește aproximativ $\frac{0{,}1 \text{ mol } (Ba(OH)_2 + 8H_2O}{2} =$ $= \frac{0{,}1 \times 319{,}5}{2} = 15{,}8$ g hidroxid de bariu. Se dizolvă în 1 000 cm^3 apă distilată. Se filtrează. Se stabilește și se calculează factorul ca la reactivul 47.	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
42	Hidroxid de calciu, soluţie saturată	Var nestins (CaO) Apă Acid clorhidric 0,1 n Fenolftaleină	3—4 g 2 l *a* cm^3	Se ia varul nestins într-o capsulă. Se stropeşte cu puţină apă. Se aşteaptă ca varul să se pulverizeze complet. Se trece această pulbere într-o sticlă cu 2 l apă. Se agită bine. Se filtrează printr-un filtru cutat. Se stabileşte concentraţia în $Ca(OH)_2$ titrînd 20 cm^3 din această soluţie cu HCl 0,1 n, în prezenţa fenolftaleinei ca indicator. Soluţia conţine: $\frac{0,1 \text{ mol CaO}}{2} \frac{a}{20} = \frac{5,6}{2} \frac{a}{20} = 0,14$ ag CaO/l. sau $\frac{0,1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{2} \cdot \frac{a}{20} = \frac{7,4}{20} \frac{a}{20} =$ = 0,185 2g $Ca(OH)_2$/l.	
43	Hidroxid de potasiu, soluţie 0,1 n	Hidroxid de potasiu	0,1 × 56,1 g	Se cîntăreşte aproximativ 0,1 mol KOH = 0,1 × 56,1 g = 5,61 g KOH pentru analiză, se continuă ca la reactivul 47.	
44	Hidroxid de potasiu, soluţie alcoolică 5%	Hidroxid de potasiu Alcool	5 g 100 cm^3	Se dizolvă hidroxid de potasiu în alcool.	
45	Hidroxid de potasiu, 33%	Hidroxid de potasiu Apă	500 g 1 l	Se dizolvă hidroxidul de potasiu în 1 l de apă. Se păstrează într-o sticlă astupată cu dop de plută sau de cauciuc (nu de sticlă).	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
46	Hidroxid de sodiu, soluţie normală	Hidroxid de sodiu pentru analiză	40 g	Se cîntăreşte aproximativ 1 mol NaOH = 40 g NaOH pentru analiză. Se continuă ca la prepararea hidroxidului de sodiu 0,1 n. Stabilirea factorului se face titrînd în 5 cm^3 hidroxid de sodiu normal cu acid clorhidric 0,1 n în prezenţa fenolftaleinei ca indicator. Factorul soluţiei este dat de: $af_a = 10 \cdot 6 \cdot f_b$ în care: f_a = factorul acidului clorhidric 0,1 n; a cm^3 = acid clorhidric cu care s-a tratat: f_b = factorul soluţiei normale de hidroxid de sodiu; b cm^3 = soluţie normală de hidroxid de sodiu în care s-a titrat.	
47	Hidroxid de sodiu soluţie 0,1 n	Hidroxid de sodiu pentru analiză Apă distilată Acid clorhidric 0,1 n Fenolftaleină	4,0 g 1 000 cm^3 a cm^3 indicator	Se cîntăreşte aproximativ 0,1 mol NaOH = 0,1 × 40,0 = 4,0 g NaOH pentru analiză. Se spală cu puţină apă distilată pentru a îndepărta carbonatul care se formează pe suprafaţa hidratului. Se aduce hidratul într-o sticlă de un litru cu dop de cauciuc. Se adaugă 1 000 cm^3 apă distilată. Se agită bine.	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				Stabilirea factorului se face titrînd cu acid clorhidric 0,1 n în prezenţa fenolftaleinei. Factorul soluţiei este dat de: $a - f_a = b - f_b$; f_a = factorul acidului clorhidric 0,1 n; a cm³ = acid clorhidric cu care s-a titrat; f_b = factorul soluţiei de hidroxid de sodiu 0,1 n; b = hidroxid de sodiu în care s-a titrat.	
48	**Hidroxid de sodiu soluţie 0,05 n**	Hidroxid de sodiu, pentru analiză Hidrat de sodiu 0,1 n Apă distilată	2,0 g 500 cm³ pînă la 1 000 cm³	Se cîntăreşte aproximativ 0,05 mol NaOH × 0,05 = 40,0 = 2 g NaOH Se procedează mai departe ca la reactivul 47. Factorul soluţiei este dat de: $a \cdot f_a = 2b \cdot f_b$ în care notaţiile au semnificaţiile de la reactivul 47. Hidroxidul de sodiu 0,05 n se mai poate obţine prin diluarea hidroxidului de sodiu 0,1 n la dublu cu apă distilată. Se ia cu pipeta 500 cm³ din reactivul 47 într-un balon cotat de 1 000 cm³ şi se umple cu apă distilată pînă la semn.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
49	Hidroxid de sodiu, soluție 0,01 n	Hidroxid de sodiu 0,1 n Apă distilată	100 cm^3 pînă la 1 000 cm^3	Se măsoară cu o pipetă hidroxidul de sodiu. Se aduce într-un balon cotat de 1 000 cm^3. Se umple balonul, pînă la semn cu apă distilată. Se agită bine. Se păstrează într-o sticlă cu dop de cauciuc.	
50	Hidroxid de sodiu, soluție 33% + iodură de potasiu 10%	Hidroxid de sodiu Apă distilată Iodură de potasiu pentru analiză	33 g 67 cm^3 10 g	Se dizolvă hidroxidul de sodiu în apă distilată. Se adaugă 10 g iodură de potasiu pentru analiză. Se păstrează în sticlă cu dop de cauciuc.	
51	Hidrosulfit de sodiu	Hidrosulfit de sodiu ($Na_2S_2O_4$) Apă Hidroxid de potasiu Hidroxid de potasiu Apă sau Hidrosulfit de sodiu Apă Hidroxid de sodiu 10%	500 g 250 cm^3 40 cm^3 500 g 700 cm^3 10 g 50 cm^3 50 cm^3	Se amestecă soluțiile în ordinea dată.	Se va feri de contactul cu aerul pe cît este posibil.
52	Indol, soluție alcoolică	Indol Alcool etilic de 950	0,02 g 150 cm^3	Se dizolvă indolul în alcool.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
53	Iod, soluţie aproximativ 0,1 n, în iodură de potasiu	Iod Apă distilată Iodură de potasiu cristalizată	12,7 g 1 000 cm^3 10 g	Se cîntăreşte aproximativ iodul. Se dizolvă în 1 000 cm^3 apă distilată care conţine 10 g iodură de potasiu cristalizată.	
54	Lackanus (Turnesol) soluţie 1%	Azolitmin Apă distilată slab alcalinizată Acid	1 g 100 cm^3	Se dizolvă Azolitmin în 100 cm^3 apă distilată slab alcalinizată. Se neutralizează cu acid pînă la violet.	
55	Lactoză nutritivă şi extras biliar (Galle) pentru determinarea titrului Coli	*Soluţia 1* Apă Carne slab tocată Tourocalat de sodiu Peptonă Witte Clorură de sodiu Carbonat de sodiu 0,1 n Turnesol Trypsină Cloroform Toluol	 1 000 cm^3 500 g 3 g 50 g 25 g 1 g 5 cm^3 1 cm^3	Se iau 1 000 cm^3 apă. Se adaugă carne slabă tocată. Se ţine la rece 24 ore amestecîndu-se des. Se fierbe o oră. Se adaugă tourocolatul de radiu. Se strecoară printr-o pînză deasă. Se adaugă 50 g peptonă. Witte se fierbe 30 min. Se adaugă 25 g clorură de sodiu. Se neutralizează cu carbonat de radiu 0,1 n faţă de hîrtia de turnesol. Se adaugă apoi încă 4 cm^3 carbonat de sodiu 0,1 n. Se răceşte la 40°C. Se adaugă trypsina, cloroformul, toluolul. Se aduce totul la 500 cm^3 într-o sticlă cu dop şlefuit. Se lasă să se digere 36 ore la 37°C agitînd des. Se strecoară Se sterilizează	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
		Soluţia 2		Se iau substanţele şi se fierbe 15 min. Se strecoară. Se neutralizează cu carbonat de sodiu 0,1 n. Pentru întrebuinţare se amestecă :	
		Soluţie saturată de turnesol	600 cm^3	Soluţia I . . . . . 5 părţi	
		Lactoză	75 g	Soluţia II . . . . . 6 părţi	
		Clorură de sodiu	25 g		
56	Leşie : hidrat de sodiu + carbonat de sodiu 0,1 n	Carbonat de sodiu anhidru pentru analiză	4,0 g	Această soluţie trebuie să conţină în echivalenţi de trei ori mai mult carbonat de sodiu decît hidroxid de sodiu.	
		Hidroxid de sodiu apentru analiză	1,0 g	Se cîntăresc :	
		Apă distilată	1 000 cm^3	$\frac{3}{4} \times \frac{0{,}1 \text{ mol } Na_2CO_3}{2} = \frac{3}{4} \times \frac{0{,}1 \times 106{,}0}{2} = 4{,}0$ g Na_2CO_3 anhidru.	
		Acid clorhidric 0,1 n	*a*	$\frac{3}{4} \times 0{,}1$ mol $NaOH = \frac{1}{4} \times 0{,}1 \times 40 =$	
		Acid rozolic, sau	indicator	= 1,0 g NaOH pentru analiză. Se aduc aceste substanţe într-o sticlă de un litru cu dop şlefuit.	
		Metil-orange		Se adaugă 1 000 cm^3 apă distilată. Se agită bine.	
				Stabilirea factorului : se face prin titrare cu acid clorhidric 0,1 n în	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				prezenţa acidului rozolic ca indicator dacă reactivul serveşte pentru determinarea durităţii după metoda Legler-Thiele sau a metilorange-lui, dacă se lucrează după metoda Warta-Pfeifer. Titrarea (în 20 cm^3 reactiv diluaţi la 200 cm^3 cu apă distilată) se face exact în condiţiile în care se determină duritatea în apă după metodele respective. Factorul soluţiei este : $20f_b = 1{,}1 \cdot af_e$ în care : a = cm^3 de acid clorhidric cu care s-a titrat. f_b = factorul soluţie ; f_e = factorul acidului clorhidric 0,1 n. Coeficientul 1,1 este factorul care ţine seama de luarea unei părţi (200 cm^3) din 220 cm^3 soluţie.	
57	Metilorange — soluţie 0,1%	Metilorange Apă distilată	1 g 1 000 cm^3	Se dizolvă metilorange-ul în apa distilată.	
58	Ortotoluidină soluţie 0,1%	Apă distilată Acid clorhidric (dens. 1,19) Ortotoluidină	900 cm^3 100 cm^3 1 g	Se dizolvă la fierbere substanţele în ordine. Se fierbe cîteva minute. După răcire se completează la 1 000 cm^3.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
59	Oxalat de amoniu — soluţie 4%	Oxalat de amoniu cristalizat pentru analiză Apă distilată	100 g 400 cm^3	Se dizolvă oxalatul de amoniu în apă distilată.	
60	Oxalat de potasiu, soluţie 20%	Oxalat de potasiu Apă distilată	100 g 400 cm^3	Se dizolvă 100 g oxalat de potasiu în 400 cm^3 apă distilată.	
61	Palmitat de potasiu, soluţie 0,1 n, după Blacjer	Palmitat de potasiu Alcool de 98% Glicerină Fenolftaleină Hidroxid de potasiu Clorură de bariu, soluţie 0,1 n	20,3 g 600 cm^3 300 cm^3 2 cm^3	Într-un balon cotat de 1 000 cm^3 se dizolvă: 30,3 g palmitat de potasiu pur în 600 cm^3 alcool de 98% şi se adaugă 300 cm^3 glicerină şi 2 cm^3 fenolftaleină. Se agită pentru dizolvare completă. Se lasă în repaus 24 h la 30—40°C. Se aduce la 1 000 cm^3 cu alcool de 98%. Se neutralizează cu soluţie de hidroxid de potasiu pînă cînd soluţia se colorează din cauza fenolftaleinei în roşu deschis. Stabilirea titrului se face cu clorură de bariu, soluţie 0,1 n. Se ia cu o pipetă 10 cm^3 din reactivul 30. Se adaugă 2—3 picături de fenolftaleină. Se neutralizează cu o soluţie alcoolică diluantă de hidrat de potasiu pînă cînd apare culoarea roşu slab a fenolftaleinei. Factorul soluţiei este: $f = 101\ a$; în care a este numărul de cm^3 soluţie de săpun cu care am titrat soluţia de clorură de bariu.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
62	Pentoxid de iod : suspensie în acid sulfuric fumans	Pentoxid de iod pulverizat Acid sulfuric fumans (cu 10% SO_3) Acid sulfuric fumans	25 g 100—150 g 120 g	Se freacă într-un mojar, în porţiuni mici : 25 g pentoxid de iod (I_2O_5) pulverizat cu 100—150 g acid sulfuric fumans (cu 10% SO_3) pînă cînd se formează o suspensie fină şi omogenă. Se adaugă încă 120 g acid sulfuric fumans. Se toarnă într-o sticlă cu dop şlefuit. Se agită cu maşina cîteva ore — cînd suspensia este bine făcută, depunerea se face încet şi la agitare uşoară precipitatul trece iarăşi în stare de suspensie.	
63	Permanganat de potasiu, soluţie 0,1 n	Permanganat de potasiu Apă distilată Acid oxalic	3,106 g 1 000 cm^3	Reacţia de oxidare a permanganatului de potasiu în soluţie acidă este : $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5/2\ O_2$. Se vede că două molecule de permanganat de potasiu pun în libertate 5/2 molecule = 10 echivalenţi de oxigen. Se cîntăresc exact pe o sticlă de ceas : $\frac{0,1 \times 2 \text{ mol } KMnO_4}{10} = \frac{0,1 \times 2 \times 158,03}{10} = 3,160$ g permanganat de potasiu.	

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				Se diluează cu 1 000 cm^3 apă distilată într-o sticlă cu dop şlefuit. Stabilirea percloratului cu ajutorul acidului oxalic 0,1 n se face în modul descris la analiza apei	
64	Permanganat de potasiu, soluţie 0,01 n	Permanganat de potasiu Reactiv 63 Apă distilată Acid oxalic 0,01 n	0,1 n 100 cm^3 900 cm^3	Se prepară prin diluarea permanganatului de potasiu 0,1 n. Se ia cu o pipetă 100 cm^3 din reactivul 63. Se adaugă 900 cm^3 apă distilată. Stabilirea factorului cu ajutorul acidului oxalic 0,01 n se face în modul descris la analiza apei.	
65	Pirogalol, soluţie alcalină	Soluţia I, componente : Pirogalol Apă Soluţia II — hidroxid de potasiu Apă	 25 *g* 75 cm^3 500 g 300 cm^3.	Se prepară următoarele soluţii : Soluţia I : se dizolvă 25 g pirogalol 75 cm^3 apă Soluţia II : se dizolvă 500 g hidroxid de potasiuîn 300 cm^3 apă. Înainte de întrebuinţare se amestecă soluţiile în proporţia : 1 volum soluţia I, 5 volume soluţia II. Avînd în vedere că soluţia alcalină de pirogalol se oxidează în contact cu aerul şi deci devine improprie pentru determinarea oxigenului prin absorbţie se vor întrebuinţa toate mijloacele pentru a o feri de contactul prea îndelungat cu	

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				aerul: se va prepara în cantităţi mici, se va turna repede în pipetele de absorbţie. Soluţiile alcaline se păstrează în sticle astupate cu dopuri de cauciuc sau plută.	
66	Reactivul Nesler	Iodură de potasiu Apă Clorură mercurică Hidrat de sodiu Apă distilată	50 g 50 cm^3 25 g 150 g 300 cm^3	Se dizolvă 50 g iodură de potasiu în 50 cm^3 apă fierbinte. Se adaugă o soluţie concentrată şi fierbinte de clorură mercurică (25 g) dizolvată în apă fierbinte pînă cînd precipitatul format nu se mai dizolvă. Se răceşte, se filtrează. După răcire se adaugă în filtrat: o soluţie formată din: 150 g hidroxid de sodiu, 300 cm^3 apă distilată; apă distilată pentru a aduce tot amestecul la 1 000 cm^3, 5 cm^3 soluţie concentrat de clorură mercurică. Se lasă cîteva zile într-o sticlă brună astupată cu dop de cauciuc sau plută parafinată, să se depună. Se decantează. Se păstrează în sticle bine astupate cu dop de cauciuc.	
67	Rodanura (sulfocianură) de potasiu, soluţie 40%	Rodanură de potasiu Apă distilată	200 g 300 cm^3	Se dizolvă 200 g rodanură de potasiu în 300 cm^3 apă distilată.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
68	Roșu de congo, soluție 0,1%	Roșu de Congo Apă distilată	1 g 100 cm^3	Se dizolvă 1 g roșu de Congo în 100 cm^3 apă distilată.	
69	Roșu de metil — soluție alcoolică 0,1%	Roșu de metil Alcool etilic 60% vol.	0,1 g 100 cm^3	Se dizolvă roșu de metil în alcool.	
70	Sare Seignette — soluție 50%	Sare Seignette (tartrat dublu de sodiu și potasiu) Apă Reactiv Nessler	50 g 100 cm^3 5 cm^3	Se dizolvă sarea Seignette în apă. Se adaugă reactiv Nessler. Se păstrează la întuneric.	
71	Sare Seignette, soluție 50% după DIN 8106	Sare Seignette Apă distilată Fenolftaleină Mercur	100 g 200 cm^3 indicator 3 g	Se dizolvă sarea Seignette în apă distilată. Se lasă să se depună cîteva zile. Se neutralizează față de fenolftaleină. Se filtrează prin vată de sticlă. Se păstrează în sticle brune cu dop șlefuit. Se păstrează mai bine dacă se adaugă mercur. Se va întrebuința numai dacă soluția este clară.	
72	Soluția etalon de fier (feric) 1 cm^3 conține 0,1 mg fier	Fier metalic pentru analiză Acid clorhidric 25% (obținut din 14 cm^3 acid concentrat de 1,19 și 6 cm^3 apă distilată)	0,100 g 20 cm^3	Pe o sticlă de ceas se cîntărește exact fierul. Se dizolvă în 20 cm^3 acid clorhidric 25%. Se adaugă 10 cm^3 apă oxigenată 3%.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
73	Soluție pentru platinare	Clorură de platină Apă distilată Acetat de plumb	1 g 100 cm^3 o urmă	Se dizolvă clorura de platină în apă distilată. Se adaugă o urmă de acetat de plumb.	
74	Soluție de săpun 22 grade franceze după Boutron-Boudet	Săpun alb de Marsilia Alcool etilic la 90% Apă distilată Clorură de bariu de 22 grade franceze	50 g 400 cm^3 250 cm^3	Se dizolvă săpunul în alcool etilic de 90%. Se filtrează. Se adaugă 250 cm^3 apă distilată. Stabilirea factorului: se face după metoda arătată la analiza apei, cu o soluție de clorură de bariu de 22 grade franceze duritate. Dacă soluția în săpun este mai concentrată (titrarea este terminată înainte de a adăuga din biureta titrimetrică toată cantitatea de soluție de săpun corespunzătoare la 22 grade franceze), se diluează cu alcool etilic 90° sau se stabilește un factor după formula: $f = \frac{22}{X}$ X = nr. de grade franceze de soluție de săpun adăugat pentru formarea spumei reglementare. Dacă soluția de săpun se tulbură se poate clarifica prin încălzirea sticlei în apă caldă de 30—40°C.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
75	Soluție de săpun Boutron-Boudet (după DIN 8106)	a) Ulei de măsline Oxid de plumb Ceruză (alb de plumb) Apă distilată	100 g 40 g 72 g	a) *Prepararea săpunului de plumb* Într-un vas de doi litri se încălzește la foc direct amestecînd continuu : 100 g ulei de măsline și 40 g oxid de plumb pînă cînd întreaga masă devine moale. Se adaugă 72 g ceruză fin pulverizată și proaspăt cernută. Se continuă încălzirea adăugînd destulă apă distilată pentru a evita lipirea de fund și arderea uleiului și agitînd continuu pînă la formarea săpunului insolubil de plumb.	
		b) Săpun de plumb preparat Carbonat de sodiu Alcool de 90%	150 g 40 g	b) *Prepararea săpunului de potasiu* Se înmoaie pe o baie de apă 15 g săpun de plumb. Se adaugă carbonatul de potasiu. Se amestecă pînă la omogenizarea masei. Se extrage cu alcool de 90%. Se lasă să se depună. Se filtrează lichidul. Se distilă alcoolul. Se usucă săpunul pe baia de apă pînă la evaporarea completă a apei.	
		c) Săpun de potasiu Metanol diluat (56% vol.) Azotat de bariu de 10 grade germ.	10 g 260 g 40 cm³	c) *Prepararea și etalonarea soluției de săpun* Se dizolvă săpunul de potasiu în 260 g metanol diluat (56% vol.). Se filtrează.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanțe componente	Cantități	Preparare	Obs.
		Metanol diluat (56% vol.)		Se titrează cu această soluție în modul arătat cu 40 cm^3 azotat de bariu de 10 grade germane. Dacă soluția de săpun este mai concentrată, se diluează cu metanol diluat (56% vol.).	
76	Soluție de săpun 12 grade germane după Clark	Săpun de potasiu Alcool de 90% Apă distilată	20 g 600 cm^3 400 cm^3	Se dizolvă săpunul de potasiu în alcoolul de 90%. Se filtrează. Se adaugă apă distilată. Stabilirea titrului se face cu soluție de clorură de bariu de 12 grade germane. Titrarea se execută ca la analiza apei, 100 cm^3 din reactiv trebuind să dea spuma prescrisă cu 45 cm^3 soluție de săpun.	
77	Soluție Veibel, $pH = 2,04$	Acid clorhidric 0,01 n Clorură de potasiu pentru analiză Acid clorhidric 0,1 n Apă distilată	1 000 cm^3 6,71 g 100 cm^3 până la 1 000 cm^3	Cum soluția de săpun este de obicei mai concentrată se diluează cu apă distilată. Se amestecă : acidul clorhidric 0,01 n cu clorura de potasiu pentru analiză. Acidul clorhidric 0,01 n se prepară diluînd cu apă distilată, într-un balon cotat 100 cm^3 acid clorhidric 0,1 n la 1 000 cm^3.	

Scanned with OKEN Scanner

ANEXA 1 (continuare)

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
78	Sulfat de cupru soluţie pentru determinarea clorului	Sulfat de cupru $CuSO^4 \cdot 5H_2O$ pentru analiză Apă distilată Acid sulfuric concentrat Apă distilată	1,5 g 50 cm^3 1 cm^3 100 cm^3	Se dizolvă sulfatul de cupru în apa distilată. Se adaugă acidul sulfuric. Se aduce la 100 cm^3 cu apă distilată.	
79	Suspensie de silice, 1 000 grade tulburitate	Kieselgur Merck Acid clorhidric diluat Apă fierbinte	3 g	Se freacă într-un mojar de agat aproximativ 3 g Kieselgur Merck. Se cerne printr-o sită cît mai deasă. Se fierbe cu acid clorhidric diluat. Se lasă să se evapore pînă la uscare. Se adaugă apă firbinte. Se filtrează. Se spală. Se usucă. Se pulverizează şi se cerne din nou. Se face o suspensie în doi litri apă distilată. Se lasă cîteva ore în repaus pentru depunerea grăunţelor mari. Se decantează suspensia fină. Se stabileşte concentraţia evaporînd 100 cm^3 suspensie într-o capsulă de sticlă. Se adaugă apă pentru a ajunge la concentraţia de 1 000 mg SiO_2 în 1 000 cm^3 suspensie.	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
80	Tiosulfat de sodiu soluţie 0,1 n	Tiosulfat de sodiu cristalizat pentru analiză Apă distilată Bicromat de potasiu 0,1 n Iodură de potasiu cristalizat Apă distilată Acid clorhîdric ($\rho = 1{,}19$) Soluţie de amidon	25 g 1 000 cm^3 20 cm^3 1,2 g 80 cm^3 10 cm^3 2 cm^3	Tiosulfatul de sodiu reacţionează iodometric, după ecuaţia: $2Na_2S_2O_3 + I_2 = 3NaI + Na_2S_2O_6$. Două molecule de tiosulfat de sodiu reacţionează cu doi echivalenţi de iod. Se cîntăreşte aproximativ: 0,1 mol $(Na_2S_2O_3 + 5H_2O) =$ $= 0{,}1 \times 248{,}19 =$ aprox. 25 g Tiosulfat de sodiu crist. Se dizolvă în 1 000 cm^3 apă distilată. Stabilirea factorului. Soluţia de tiosulfat îşi schimbă factorul atît timp cît se găseşte în contact cu acidul carbonic. $Na_2S_2O_6 + 2H_2CO_3 = 2NaHCO_3 +$ $+ H_2S_2O_3$ $H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S$ Din această cauză se recomandă ca factorul exact al soluţiei să fie stabilit după 10—15 zile de la preparare, cînd devine constant. Se ia 20 cm^3 bicromat de potasiu 0,1 n.	

Scanned with OKEN Scanner

Nr. crt.	Reactivul	Substanţe componente	Cantităţi	Preparare	Obs.
				Se adaugă: iodura de potasiu şi acidul clorhidric. Se agită: bicarbonatul de potasiu eliberează iodul din iodura de potasiu după reacţia: $K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl =$ $= 9KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 3I_2$ Se lasă în repaus două minute. Se titrează iodul depus cu soluţia de tiosulfat. Către sfîrşitul titrării cînd coloana lichidului devine slab gălbuie se adaugă aproximativ 2 cm^3 soluţie de amidon cu care lichidul se coordonează în albastru. Se continuă titrarea pînă la diluarea soluţiei. Factorul soluţiei este: $f = \frac{20}{a}$ a = nr. de cm^3 de tiosulfat care au fost necesari pentru titrare.	

Control ştiinţific : Conf. ing. RADU AVRAM
Redactor : Ing. MARIANA GEORGESCU
Tehnoredactor : MARIA TRĂSNEA
Coperta : VICTOR WEGEMAN

Bun de tipar : 14.6.1977, Coli de tipar : 24,5.
Tiraj : 21 200+75 exemplare legate. C.Z. 54(075.6)
Întreprinderea Poligrafică „Oltenia" Craiova
Str. Mihai Viteazul, nr. 4
Republica Socialistă România
Comanda nr. 94

Scanned with OKEN Scanner